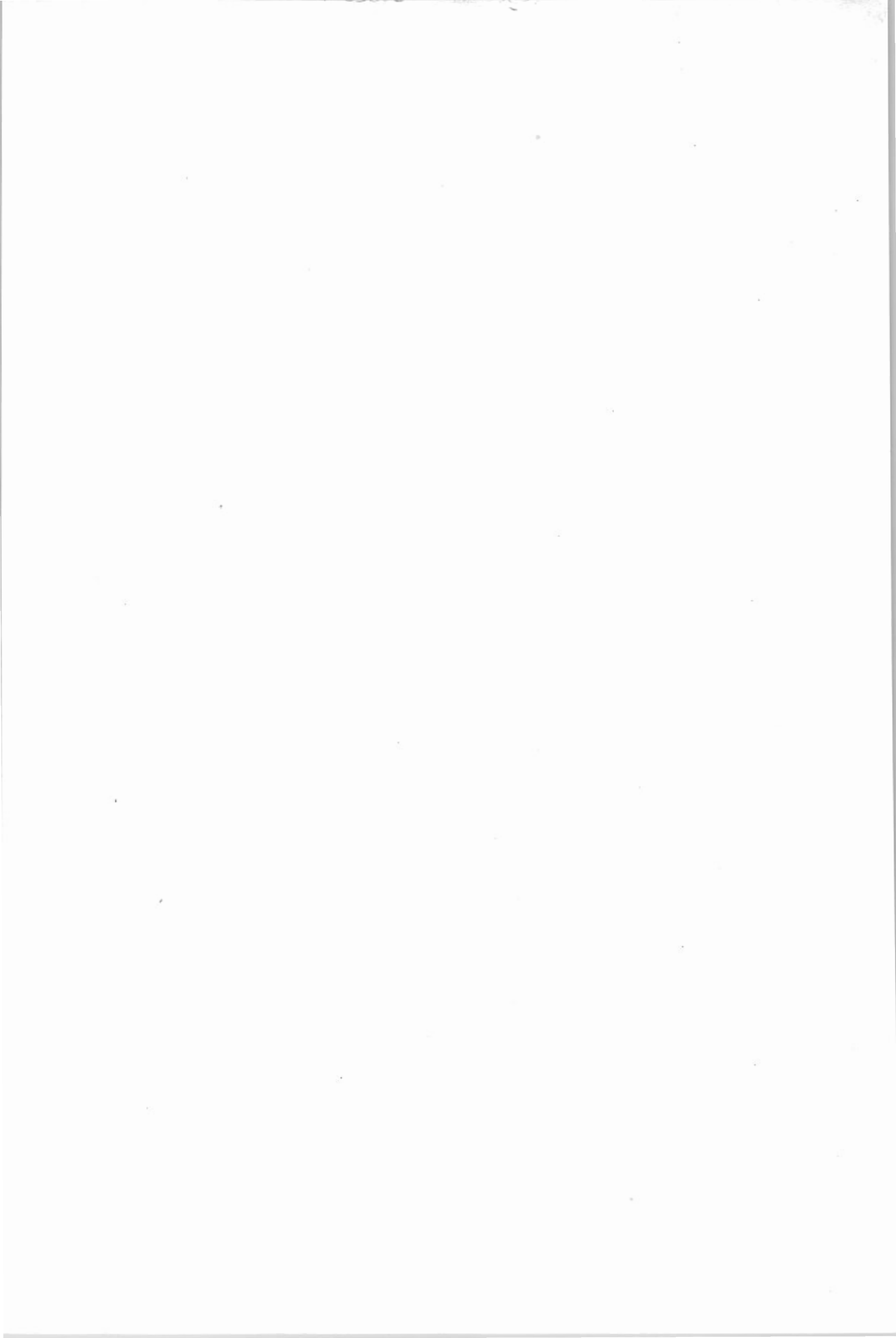
Werner Buckel

# Supraleitung

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

*Werner Buckel*

**Supraleitung**

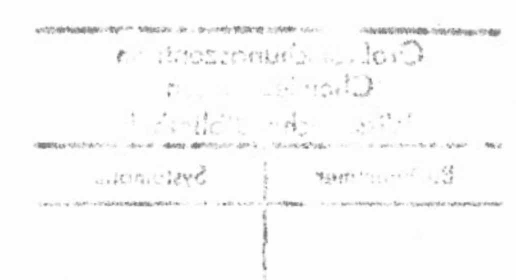


Werner Buckel

# Supraleitung

## Grundlagen und Anwendungen

Mit 176 Abbildungen und 11 Tabellen



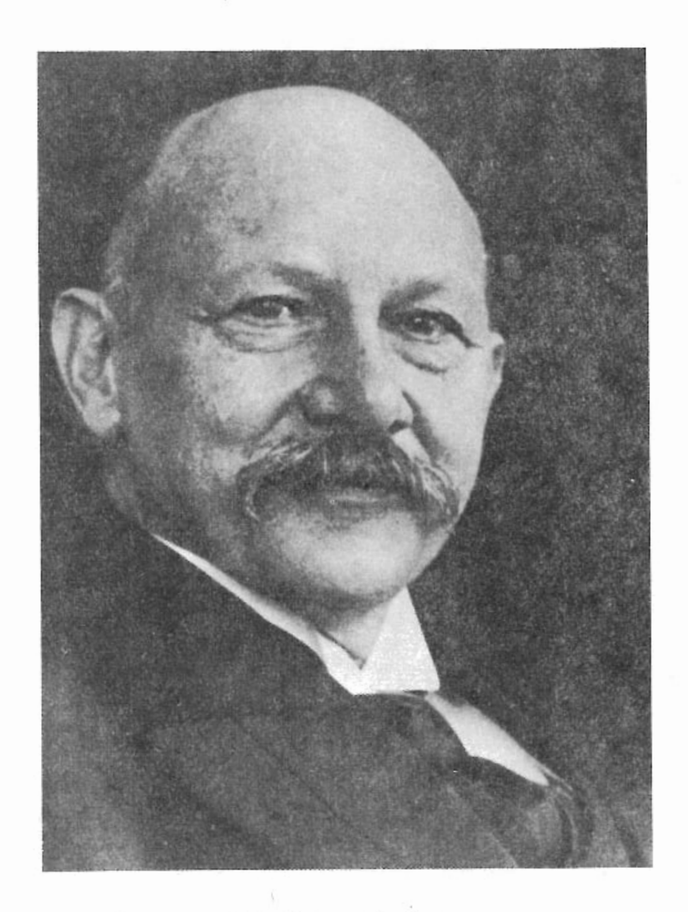



Akademie-Verlag • Berlin 1973

Lizenzausgabe
des Physik Verlags, GmbH, Weinheim/Bergstraße



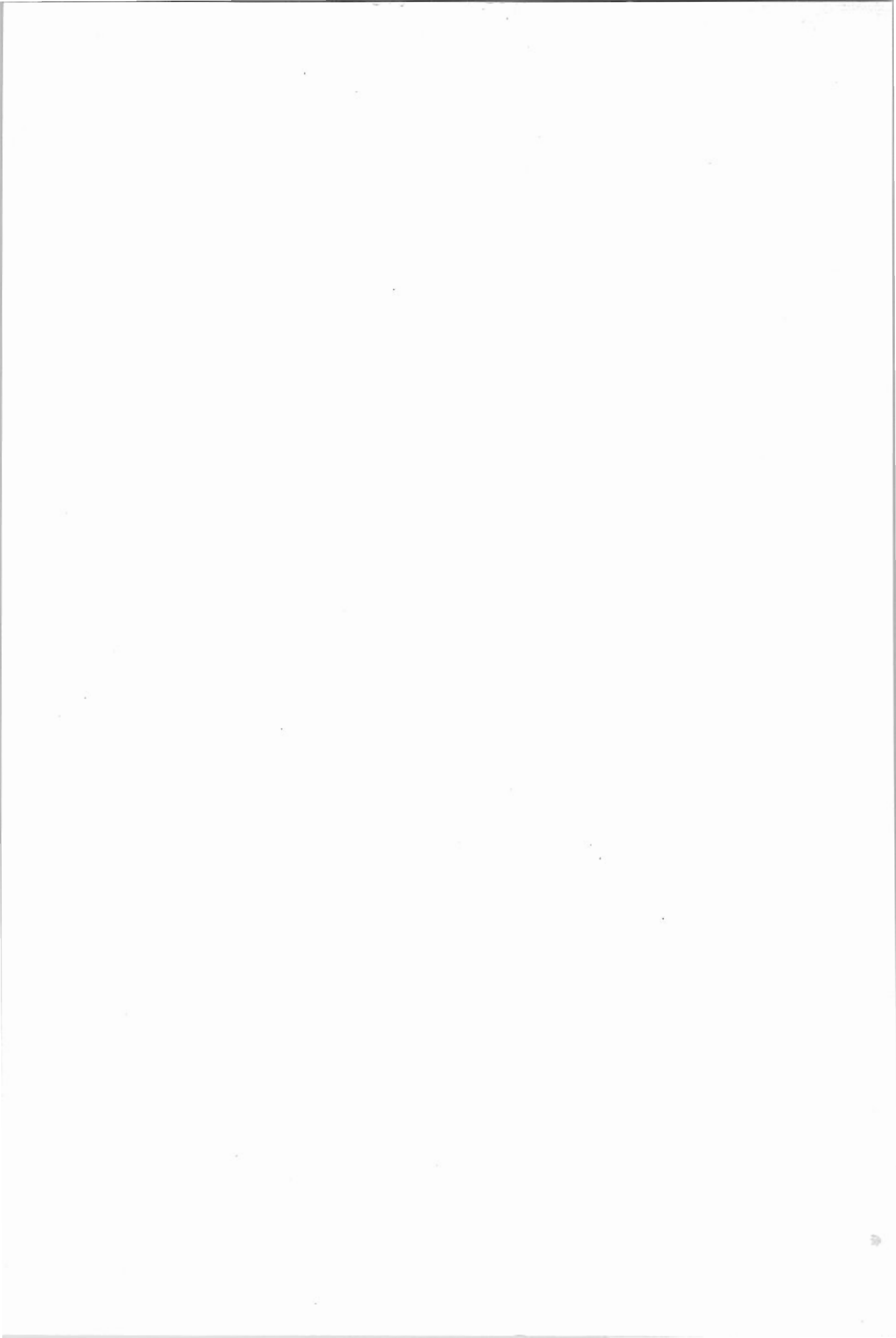

Erschienen im Akademie-Verlag GmbH, 108 Berlin, Leipziger Straße 3—4
Lizenznummer: 202 · 100/545/73
Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer", 582 Bad Langensalza
Bestellnummer: 761 890 8 (6142) · ES 18 B 6/7, 18 C 2
Printed in German Democratic Republic



Heike Kamerlingh Onnes

Für die freundliche Überlassung dieses Bildes
danke ich Herrn Professor Dr. C.J. Gorter, Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Professor Dr., Dr. h.c. Rudolf Hilsch
in tiefer Dankbarkeit



## Vorwort

Nahezu 5 Jahrzehnte konnte die Supraleitung nicht befriedigend gedeutet werden. Heute haben wir eine mikroskopische Theorie, die eine Fülle von Erscheinungen erfaßt und zum Teil sogar quantitativ beschreibt. Damit ist das Phänomen Supraleitung zumindest im Prinzip verstanden.

Mit dem Bau großer supraleitender Magnete hat die technische Auswertung der Supraleitung begonnen. Weitere Anwendungen in der Elektrotechnik, z.B. für die Leistungsübertragung, werden intensiv studiert. Auf einigen Gebieten der elektrischen Meßtechnik hat die Supraleitung durch eine Steigerung der Empfindlichkeit um einige Größenordnungen, z.B. bei der Magnetfeldmessung, geradezu einen Durchbruch bewirkt.

Damit wird das Interesse an dieser Erscheinung in Zukunft nicht auf den Physiker beschränkt bleiben. Vielmehr werden mehr und mehr Ingenieure mit diesem Phänomen konfrontiert werden. Die Anwendungen werden auch dazu führen, daß die Supraleitung stärker in das Blickfeld der technisch interessierten Öffentlichkeit rückt.

An alle diese interessierten „Nichtfachleute" wendet sich die vorliegende Einführung in die Supraleitung. Es wird versucht, unsere Grundvorstellungen über die Supraleitung möglichst anschaulich und unter bewußtem Verzicht auf mathematische Formulierungen darzustellen. Auf dem Hintergrund dieser Vorstellungen werden die vielfältigen Erscheinungen diskutiert. Auch die Anwendungen werden dabei eingehend behandelt.

Natürlich kann eine solche einführende Darstellung nur eine begrenzte Auswahl von Überlegungen und Fakten bringen. Jede solche Auswahl muß notwendigerweise sehr subjektiv sein. Unter Verzicht auf viele Einzelheiten wurde versucht, ein möglichst umfassendes Bild der Supraleitung und insbesondere ihrer Quantennatur zu geben. Dabei schien es nicht zweckmäßig, der historischen Entwicklung zu folgen. Vielmehr werden die Erscheinungen ihrem inneren Zusammenhang nach geordnet und behandelt. Zweifellos wird dabei viel hervorragende Pionierarbeit nicht entsprechend gewürdigt. Auch das Literaturverzeichnis gibt keineswegs einen repräsentativen Querschnitt der vielen tausend Arbeiten, die zum Thema Supraleitung erschienen sind. Es soll dem interessierten Leser lediglich einen Zugang zur Originalliteratur eröffnen. Im übrigen kann für Spezialfragen auf eine ganze Reihe hervorragender Monographien verwiesen werden.

Das Buch hat seinen Zweck erfüllt, wenn es dazu beitragen kann, die Supraleitung einem weiteren Kreis von Interessierten näher zu bringen. Vielleicht kann es darüber hinaus als kurze Zusammenfassung auch denen eine kleine Hilfe sein, die selbst Fragen der Supraleitung bearbeiten.

Viele haben mich bei der Arbeit an diesem Buch dadurch tatkräftig unterstützt, daß sie stets bereit waren, über alle auftauchenden Probleme mit mir eingehend zu diskutieren. Ihnen allen habe ich sehr zu danken. Ganz besonders danke ich meinem lieben Kollegen Falk, der unermüdlich bereit war, meine Fragen zu beantworten und zu diskutieren. Herzlich zu danken habe ich meinen Mitarbeitern, sowohl in Karlsruhe als auch in Jülich, unter ihnen besonders den Herren Dr. Baumann, Dr. Gey, Dr. Hasse, Dr. Kinder und Dr. Wittig. Den Herren Dr. Appleton (EEDIRDC), Dr. Schmeissner (CERN), Dr. Kirchner (München),

*Vorwort*

Prof. Rinderer (Lausanne), Dr. Eßmann (Stuttgart) und Dr. Voigt (Erlangen) sowie den Firmen Siemens, Vakuumschmelze und General Electric möchte ich sehr herzlich für die freundliche Überlassung von Bildern danken. Dem Physik Verlag bin ich für die angenehme Zusammenarbeit sehr verbunden.

Besonders herzlich habe ich aber meiner lieben Frau zu danken, die mit großer Geduld ertragen hat, daß ich manche Abende und Sonntage ausschließlich mit der Arbeit an diesem Buch verbracht habe.

Jülich, im August 1971 — Werner Buckel

## Inhaltsverzeichnis

## Einleitung

Im Jahre 1908 war es Heike Kamerlingh Onnes[1] gelungen, das Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen. Dieses bedeutende Experiment beschreibt er in einem lebendigen Vortrag auf dem Ersten Internationalen Kältekongreß in Paris im Oktober 1908 [1]. Mit der Verflüssigung des Heliums war ein neuer Temperaturbereich in der Nähe des absoluten Nullpunktes (ca. 1 K bis 10 K[2]) erschlossen. Der erste erfolgreiche Versuch hatte noch die gesamte Kapazität des Instituts erfordert; aber schon bald konnte Onnes bei diesen Temperaturen experimentieren. Er begann zunächst eine Untersuchung des elektrischen Widerstandes der Metalle.

Die Vorstellungen über den elektrischen Leitungsmechanismus waren zu der damaligen Zeit noch recht lückenhaft. Man wußte zwar, daß es Elektronen sein müssen, die den Ladungstransport bewirken. Man hatte auch schon die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes vieler Metalle gemessen und gefunden, daß der Widerstand im Bereich der Zimmertemperatur linear mit der Temperatur variiert. Im Gebiet tiefer Temperaturen zeigte sich allerdings, daß diese Abnahme immer kleiner wird. Es standen nun im Prinzip drei Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Der Widerstand konnte mit sinkender Temperatur stetig gegen Null gehen (Abb. 1, Kurve 1);
2. er konnte einem festen Grenzwert zustreben (Abb. 1, Kurve 2) oder
3. er konnte durch ein Minimum laufen und für sehr tiefe Temperaturen gegen unendlich gehen (Abb. 1, Kurve 3).

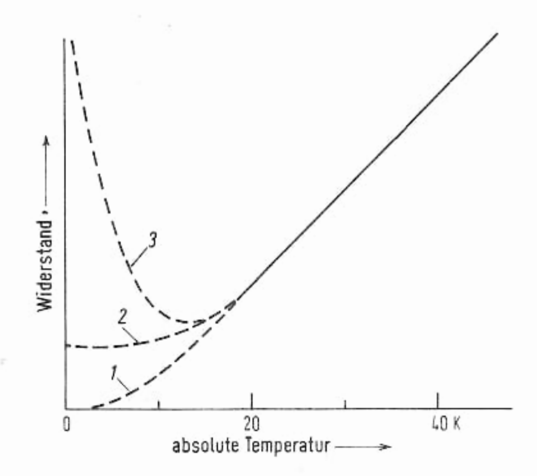



Abb. 1. Zur Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen.

---

1 Heike Kamerlingh Onnes, 21.9.1853 – 21.2.1926, Leiter des von ihm gegründeten und zu Weltruhm geführten Kältelaboratoriums der Universität Leiden.

2 K (Kelvin) ist die Einheit der absoluten Temperatur. Die Umrechnung zwischen Celsiusgraden (°C) und absoluter Temperatur wird festgelegt durch: $a$ K = $(a - 273{,}16)$ °C

Gerade für die dritte Möglichkeit sprach die Vorstellung, daß bei genügend tiefen Temperaturen die Elektronen eigentlich an ihre Atome gebunden sein sollten. Damit sollte die freie Beweglichkeit verschwinden. Die erste Möglichkeit, wonach der Widerstand für kleine Temperaturen gegen Null gehen würde, war durch die starke Abnahme mit sinkender Temperatur nahegelegt worden.

Onnes untersuchte nun zunächst Platin- und Goldproben, weil er diese Metalle schon damals in beachtlich reiner Form erhalten konnte. Er fand, daß der elektrische Widerstand seiner Proben bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt einem festen Wert, dem sog. Restwiderstand zustrebte, in seinem Verhalten also der unter 2. genannten Möglichkeit entsprach. Dieser Restwiderstand war in seiner Größe abhängig vom Reinheitsgrad der Proben. Dieser Befund ist in Abb. 2 dargestellt. Onnes neigte nun nach diesen Ergebnissen seiner Versuche zu

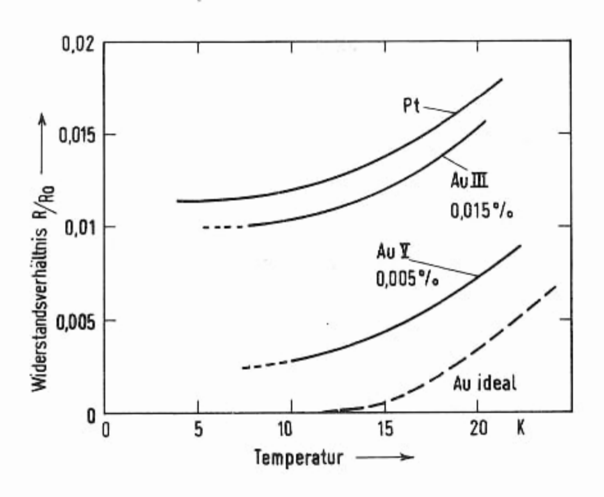



Abb. 2. Elektrischer Widerstand verschiedener Metallproben bei tiefen Temperaturen – Einfluß der Verunreinigungen auf den Restwiderstand.

der Auffassung, daß ein ideal reines Platin oder Gold bei den Temperaturen des flüssigen Heliums einen verschwindend kleinen Widerstand haben sollte. In einem Vortrag auf dem Dritten Internationalen Kältekongreß in Chicago 1913 schildert er diese Überlegungen und Experimente. Er sagt dort[1]: „Allowing a correction for the additive resistance I came to the conclusion that probably the resistance of absolutely pure Platinum would have vanished at the boiling point of Helium." Diese Vorstellung wurde auch gestützt durch die gerade in einer sehr stürmischen Entwicklung begriffenen Quantenphysik. Von Einstein[2] war ein Modell des festen Körpers angegeben worden, nach dem die Schwingungsenergie der Atome bei sehr kleinen Temperaturen exponentiell abnehmen sollte. Da der Widerstand sehr reiner Proben nach der – wie wir heute wissen, völlig richtigen – Ansicht von Onnes nur durch diese Bewegung der Atome hervorgerufen werden sollte, lag seine oben zitierte Hypothese auf der Hand.

1 H.K. Onnes: „Report on researches made in the Leiden Cryogenic Laboratory between the Second and the Third International Congress of Refrigeration" [2].

2 A. Einstein, 14.3.1879 – 18.4.1955, 1921 Nobelpreis für die Deutung des lichtelektrischen Effektes mit der Hypothese der Lichtquanten.

Für einen Test dieser Vorstellung entschloß sich Onnes zu einer Untersuchung des Quecksilbers, dem einzigen Metall, von dem er damals hoffen konnte, es durch mehrfache Destillation in einen noch höheren Reinheitsgrad zu bringen. Er schätzte ab, daß er den Widerstand des Quecksilbers am Siedepunkt des Heliums mit seiner Anordnung gerade noch beobachten könnte, daß dieser aber dann bei noch tieferen Temperaturen rasch gegen null gehen sollte.

Die ersten Experimente schienen diese Auffassung zu bestätigen. Der Widerstand des Quecksilbers wurde bei Temperaturen unter 4,2 K wirklich unmeßbar klein. In seinem Vortrag 1913 beschreibt Onnes diese Phase der Überlegungen und Versuche wie folgt: „With this beautiful prospect before me there was no more question of reckoning with difficulties. They were overcome and the result of the experiment was as convincing as could be."

Aber schon bald erkannte er bei weiteren Experimenten mit einer verbesserten Apparatur, daß der beobachtete Effekt keineswegs identisch sein konnte mit der erwarteten Widerstandsabnahme. Die Widerstandsänderung erfolgte nämlich in einem Temperaturintervall von nur einigen Hundertstel eines Grades, glich also eher einem Widerstandssprung als einer stetigen Abnahme. Abb. 3 zeigt die von Onnes publizierte Kurve [3]. Er selbst sagt dazu: „At this point (etwas unterhalb von 4,2 K) within some hundredths of a degree came a sudden fall not foreseen by the vibrator theory of resistance, that had framed, bringing the resistance at once less than a millionth of its original value at the melting point . . . Mercury has passed into a new state, which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconductive state." [2]

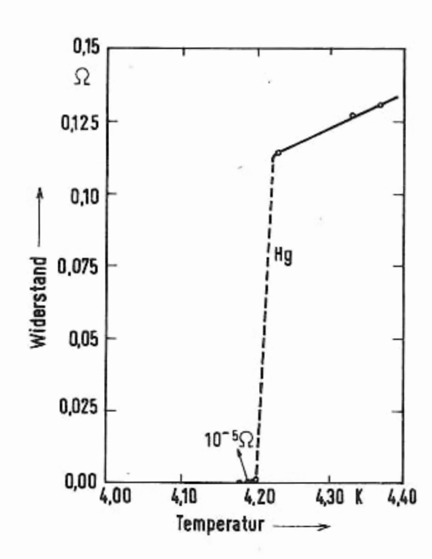



Abb. 3. Supraleitung von Quecksilber (nach [3]).

Damit war auch der Name für dieses neue Phänomen gefunden. Die Entdeckung kam unerwartet bei Experimenten, die eine wohlbegründete Vorstellung testen sollten. Es zeigte sich bald, daß die Reinheit der Proben von untergeordneter Bedeutung für das Verschwinden des Widerstandes ist. Das genügend sorgfältig und kritisch durchgeführte Experiment hat

entschieden und einen neuen Zustand der Materie aufgedeckt. Unser Vordringen in wissenschaftliches Neuland geschieht nicht selten auf diese Weise.

Welches Gewicht auch die übrige wissenschaftliche Welt dieser Entdeckung zumaß, geht aus der Verleihung des Nobelpreises für Physik an Kamerlingh Onnes im Jahr 1913 hervor. Damals konnte aber wohl niemand ahnen, welche Fülle grundsätzlicher Fragestellungen und interessanter Möglichkeiten sich aus dieser Beobachtung ergeben würde, und daß es erst etwa ein halbes Jahrhundert später gelingen sollte, die Supraleitung wenigstens im Prinzip zu verstehen.

Auch heute ist die Supraleitung noch ein ausgesprochenes Tieftemperaturphänomen. Was diese Aussage bedeutet, wird am besten klar, wenn wir uns einmal allgemein ansehen, wie die Temperatur mit physikalischen Erscheinungen zusammenhängt.

Der Begriff der Temperatur ist seit der Entwicklung der kinetischen Theorie der Wärme – einer der großartigsten Leistungen des menschlichen Geistes – in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts mit der ungeordneten Bewegung der elementaren Bausteine eines Körpers verknüpft. Je höher die Temperatur des Körpers ist, umso größer ist auch die ungeordnete Bewegung seiner Bausteine – physikalischer ausgedrückt, umso größer ist die Energie, die in dieser regellosen thermischen Bewegung steckt[1)].

Neben dieser regellosen statistischen Bewegung unterliegen die elementaren Bausteine der Materie vielerlei ordnenden Kräften. Der Physiker spricht von Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen. Eine Fülle von Erscheinungen kommt nun zustande aus dem Gegeneinander von ordnenden Wechselwirkungen und ungeordneter thermischer Bewegung. Wird mit wachsender Temperatur die thermische Bewegungsenergie genügend groß im Vergleich zu irgendeiner ordnenden Wechselwirkung, so bricht der geordnete Zustand der Materie, der sich bei kleinen Temperaturen eingestellt hat, zusammen. Alle Phasenübergänge und der Aufbau komplizierter Systeme, wie etwa der Atomhüllen, aus den Bausteinen unterliegen dieser Gesetzmäßigkeit. Wir können jeder physikalischen Wechselwirkung nach ihrer Stärke einen Temperaturbereich zuordnen, in dem sie in Erscheinung treten kann. Die Abb. 4 gibt diese Zuordnung für einige der bekanntesten Wechselwirkungen wieder.

Beginnen wir am oberen Ende der Skala mit den stärksten Wechselwirkungen, die wir z.Z. zwischen elementaren Teilchen kennen, den Kernkräften. Der Name sagt schon, daß diese Kräfte die Bausteine der Atomkerne, die Nukleonen (Protonen und Neutronen), zusammenhalten und damit den Aufbau der Atomkerne ermöglichen. Um wenigstens einen gewissen Eindruck von der Stärke dieser Kernkräfte zu geben, seien die folgenden Zahlen genannt. Um die Atomkerne von nur 4 Gramm Helium, die jeweils aus 2 Protonen und 2 Neutronen bestehen, in ihre Bestandteile zu zerlegen, ist eine Energie von $7{,}5 \cdot 10^4$ KWh (Kilowattstunden) erforderlich. Das entspricht etwa dem mittleren Tagesverbrauch von 10 000 Haushaltungen an elektrischer Energie.

---

[1] Mit dieser energetischen Betrachtung ist die physikalische Bedeutung der Größe „Temperatur" nicht vollständig beschrieben, vielmehr benötigt man dazu noch den Begriff Entropie. Die Energiebetrachtung genügt jedoch für die folgenden Überlegungen, wenn wir nur stets im Auge behalten, daß die thermische Bewegung eine völlig regellose ist.

Um die ungeordnete thermische Energie vergleichbar werden zu lassen mit dieser durch die Kernkräfte hervorgerufenen Wechselwirkungsenergie, sind Temperaturen von vielen Millionen Grad erforderlich. Solche Temperaturen herrschen im Inneren der Fixsterne. Die Temperatur im Kern unserer Sonne z.B. beträgt etwa 20 Millionen Grad. Hier können bereits Kernumwandlungen ablaufen, wobei allerdings bei diesen Temperaturen noch bevorzugt leichte Kerne zu schwereren verschmolzen werden, also ein Aufbau von Atomkernen erfolgt.

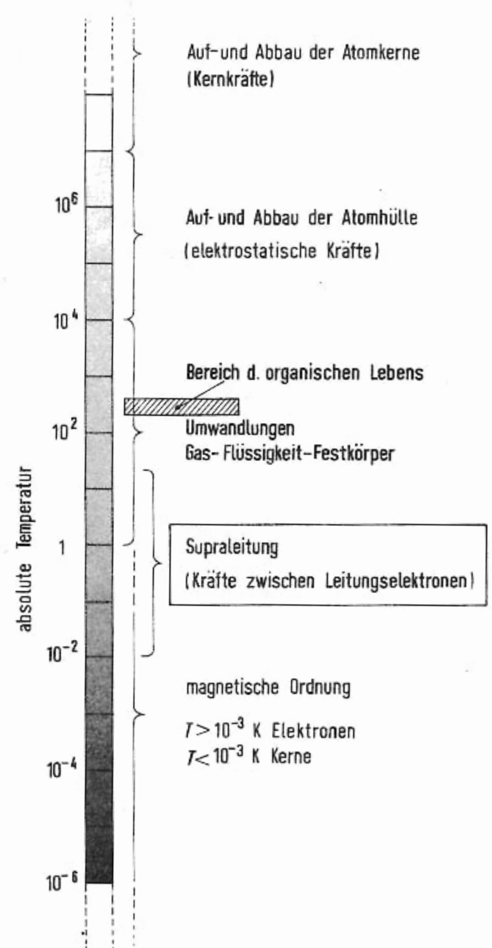



Abb.4. Temperaturbereiche verschiedener Wechselwirkungen.
Wir beherrschen heute den gesamten Temperaturbereich von ca. $10^7$ K bis herab zu ca. $10^{-5}$ K im physikalischen Experiment. Die höchsten Temperaturen wurden in kurzzeitigen Gasentladungen erzeugt, wobei heiße Plasmen, die aus Ionen und Elektronen bestehen, durch ein Magnetfeld komprimiert werden. Die tiefsten Temperaturen von ca. $10^{-5}$ K wurden im System der Kernmomente von Kupfer erhalten. Neuerdings konnte von Prof. Lounasmaa und seinen Mitarbeitern in Helsinki auch das Kupfergitter selbst mit diesen Kernmomenten auf einige $10^{-4}$ K abgekühlt werden.

Wir wissen heute, daß die ungeheure Energie, die die Sonne seit mehreren Milliarden Jahren in den Weltraum abstrahlt[1], durch den Aufbau von Heliumkernen aus Wasserstoff geliefert wird. Dieser Prozeß kann bei gleichbleibender Strahlung den Energiebedarf der Son-

---

1 Wollte man diese von der Sonne abgestrahlte Energie durch die Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxyd also den in unseren konventionellen Kraftwerken zur Energieproduktion verwendeten Prozeß erzeugen, so müßte man pro Tag etwa die Masse einer Erdkugel verbrennen. Dieser kleine Vergleich zeigt, wie unvorstellbar groß die Energieproduktion im Inneren der Sonne ist.

ne noch viele Milliarden Jahre decken. Einen gewissen Eindruck von der Gewalt dieser Energieumsetzungen geben uns die Sonnenprotuberanzen, in denen Gasmassen viele tausend Kilometer aus der Sonnenoberfläche herausgeschleudert werden. Dabei sind diese Energieausbrüche sehr klein im Vergleich zur gesamten Abstrahlung der Sonne.

Gelänge es uns, den Verschmelzungsprozeß von Wasserstoff zu Helium auf der Erde zur Energieerzeugung zu verwenden, so wären die Energieprobleme der Menschheit für alle denkbare Zukunft gelöst. Leider sind wir von einer Bewältigung dieser Aufgabe noch weit entfernt. Man kann aber schon heute sagen, daß eine Lösung nur mit Hilfe der Supraleitung, und zwar durch die Verwendung supraleitender Magnete, möglich erscheint. Für Versuchszwecke werden schon heute sehr große supraleitende Magnete gebaut (s. Abschn. 9.1.4.2). Als nächstes Temperaturgebiet haben wir in Abb. 4 den Bereich von etwa $10^4$ bis $10^7$ Grad eingezeichnet. In diesem Bereich baut sich mit abnehmender Temperatur allmählich die Elektronenhülle der Atome auf, während wir in einem Gas bei noch höheren Temperaturen – man spricht von einem sehr heißen Plasma – nur nackte Atomkerne und Elektronen haben. Die für diesen Aufbau der Atomhülle verantwortliche ordnende Wechselwirkung, die sogenannte Coulomb-Wechselwirkung, wird durch die elektrostatische Anziehung von Ladungen bedingt. Die mit Umlagerungen in den äußeren Teilen der Elektronenhülle verknüpften Energien sind uns von den chemischen Reaktionen als Reaktionswärmen bekannt. Sie sind etwa 10 Millionen mal kleiner als die bei Kernumwandlungen auftretenden Energien.

Zwischen etwa 1 K und $10^4$ K liegen die Umwandlungen zwischen dem gasförmigen, flüssigen und festen Zustand der Materie. Die verantwortlichen ordnenden Kräfte sind in diesem Bereich recht verschiedener Natur, sie bewirken jedoch alle im wesentlichen die gleichen Erscheinungen. Mit sinkender Temperatur scheidet sich aus dem Dampf die Flüssigkeit aus, und schließlich erstarrt die Flüssigkeit zum festen, meist kristallinen und damit hochgeordneten Körper. Bekannte Beispiele sind die Kondensation und das Gefrieren des Wassers.

Für Helium ist diese zwischenatomare Wechselwirkung – es handelt sich hier, wie bei allen Edelgasen, um sogenannte Van der Waals-Kräfte[1] – besonders klein. Der Siedepunkt des Heliums liegt nur 4,2 Grad über dem absoluten Nullpunkt, also nahezu hundertmal niedriger als der des $H_2O$. Es sei hier nur am Rande erwähnt, daß das stufenweise Vordringen zu immer tieferen Temperaturen über die Verflüssigung der verschiedenen Gase (Luft, Wasserstoff und Helium) erfolgte. Unter Verwendung einer Mischung der Heliumisotope $^3$He und $^4$He gelingt es heute, Temperaturen bis zu einigen tausendstel Grad kontinuierlich aufrecht zu erhalten.

Wie zu erwarten, treten mit sinkender Temperatur immer neue schwächere Wechselwirkungen in Erscheinung. Die für den Bereich unterhalb von ca. 1 K charakteristischen Wechselwirkungen sind solche von elementaren magnetischen Dipolen der Atome oder Moleküle untereinander oder mit ihrer Umgebung. Sie führen zu magnetischen Ordnungsvorgängen, wie sie uns in einigen wenigen Stoffen, den Ferromagneten, auch schon bei höheren Temperaturen (für Fe z.B. bei 1043 K = 770 °C) entgegentreten.

---

[1] Van der Waals: holländischer Physiker, 23.11.1837 – 7.3.1923, Universität Leiden, Nobelpreis 1910.

Zunächst werden diese ordnenden Wechselwirkungen für die magnetischen Momente der Elektronenhülle wirksam. Erst bei noch tieferen Temperaturen ordnen sich auch die einige hundert- bis tausendmal kleineren Kernmomente. Zum Vordringen in diesen Temperaturbereich kann man eben diese Systeme von elementaren Magneten als Arbeitssubstanz verwenden, ähnlich wie man im Temperaturbereich der Umwandlungen gasförmig – flüssig – fest die Gasverflüssigung als Kühlprozeß benützt. Die z.Z. mit einem System von Kernmomenten (Kupferkerne) erreichte tiefste Temperatur liegt bei etwa $10^{-5}$ K, also nur ein hunderttausendstel Grad über dem absoluten Nullpunkt. Angesichts solcher Temperaturen wird die Frage nach dem Sinn solcher Experimente vielleicht noch augenfälliger. Die Antwort kann nur lauten, daß wir durch solche Experimente in die Lage versetzt werden, immer feinere Einzelheiten im Aufbau der Materie zu erkennen[1].

In dieser großen Skala der Temperaturen überdeckt die Supraleitung nach unserer heutigen Kenntnis den Bereich von etwa $10^{-3}$ bis 20 K. Das deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung, die bei den uns heute bekannten Supraleitern wirksam ist, recht klein, vergleichbar etwa der sein sollte, die für die Kondensation von Helium verantwortlich ist. Supraleitung bei höheren Temperaturen, etwa bei 40 K, ist nur möglich, wenn es gelingt, die verantwortliche Wechselwirkung, die wir noch ausführlich behandeln werden (Kap. 2), zu vergrößern oder vielleicht eine ganz neue Wechselwirkung mit gleichem Effekt zu finden.

Aus dieser Übersicht wollen wir festhalten, daß auch die Supraleitung unabhängig von all ihren merkwürdigen Eigenschaften, die wir in den folgenden Kapiteln behandeln wollen, letztlich durch einen Übergang von einem ungeordneten in einen geordneten Zustand bedingt wird. Sie ist heute noch auf einen Temperaturbereich beschränkt, der unserer Anschauung nicht unmittelbar zugänglich ist, den wir aber gegenwärtig mehr und mehr technisch zu beherrschen lernen. So steht es außer Zweifel, daß die großtechnische Nutzung der Supraleitung trotz der notwendigen tiefen Temperaturen kommen wird. Auf einem speziellen Gebiet, dem Magnetbau, hat sie bereits begonnen.

Diese Übersicht sollte aber noch etwas anderes zeigen. Sie sollte wenigstens andeutungsweise einen Eindruck davon vermitteln, wie es dem menschlichen Geist möglich ist, durch geeignete abstrakte Begriffe Naturphänomene zu beschreiben, die der unmittelbaren Anschauung völlig verschlossen sind. In Abb. 4 ist der schmale Bereich des organischen Lebens von etwa –70 °C bis +100 °C eingezeichnet. Unsere „natürlichen" Rezeptoren für „warm" und „kalt" sind auf einen noch engeren Bereich beschränkt. Auch stellen sie kein objektives Meßgerät dar, da die Empfindung warm oder kalt von der Vorgeschichte des Beobachters abhängt. An einem heißen, schwülen Sommertag wird ein Raum bei 20 °C als „angenehm kühl" empfunden werden. Nach einer Schneewanderung wird der objektiv gleiche Raum als „sehr warm" erscheinen. Von all diesen subjektiven und für das menschliche Leben so wichtigen Empfindungen – das soll keineswegs geleugnet werden – muß die Naturwissenschaft abstrahieren. Sie gewinnt mit diesem Abstraktionsprozeß Begriffe, die weit über den unserer Anschauung zugänglichen Bereich hinaus tragfähig bleiben.

---

[1] Kernphysikalische Untersuchungen an magnetisch ausgerichteten Atomkernen haben 1958 gezeigt, daß ein bis dahin für universell gültig gehaltenes Symmetrieprinzip, wonach in der unbelebten Natur kein Schraubensinn (Rechts- oder Linksschraube) ausgezeichnet sein sollte, nicht in voller Allgemeinheit gilt (Verletzung der Parität). Dieses Beispiel zeigt sehr eindrucksvoll, wie eng in der Physik die Beziehungen auch zwischen scheinbar sehr unterschiedlichen Gebieten sein können.

Wir sind heute in der Lage, alle Temperaturen zwischen etwa $10^{-6}$ K und $10^6$ K zu erzeugen und mit ihnen zu arbeiten. Diese Beherrschung der Natur – und wir stehen damit keineswegs am Ende – ist die Folge eines faszinierenden geistigen Abenteuers. Wie die Abenteurer früherer Jahrhunderte fremde Erdteile erforschten, so dringt der menschliche Geist im Zeitalter der Naturwissenschaft und Technik in Gebiete vor, die immer weiter entfernt sind von den uns biologisch vorgegebenen Grenzen. Einen Hauch dieses Abenteuers sollte jedes naturwissenschaftliche Buch vermitteln.

# Kapitel 1. Einige Grundtatsachen

Schon aus den ersten Beobachtungen der Supraleitung an Quecksilber ergaben sich zwei grundlegende Fragen:
1. Wie groß ist die Widerstandsabnahme bei Eintritt der Supraleitung? Oder anders ausgedrückt: Wie gerechtfertigt ist es, von einem Verschwinden des elektrischen Widerstandes zu sprechen?
2. Ist die Supraleitung eine sehr spezielle Eigenschaft, vielleicht nur des Quecksilbers, oder können auch andere Metalle supraleitend werden?

Zu diesen beiden Fragen hat Kamerlingh Onnes schon in den Jahren nach 1911 viele sehr schöne Untersuchungen durchgeführt. So reizvoll es nun wäre, diese Entwicklung einer überraschenden Entdeckung zu verfolgen, so soll darauf doch verzichtet werden. Vielmehr sollen im folgenden die beiden Fragen aus unserer heutigen Sicht behandelt und soweit möglich beantwortet werden.

## 1.1. Das Verschwinden des elektrischen Widerstandes

Bei den ersten Untersuchungen zur Supraleitung wurde eine konventionelle Methode der Widerstandsmessung verwendet. Es wurde die elektrische Spannung an der von einem Strom durchflossenen Probe gemessen. Dabei konnte nur festgestellt werden, daß der Widerstand bei Eintritt der Supraleitung auf weniger als ein Tausendstel abnimmt[1]. Von einem Verschwinden des Widerstandes zu sprechen, war also nur in soweit gerechtfertigt, als der Widerstand unter die Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung absank und damit nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Man muß sich darüber klar werden, daß es grundsätzlich unmöglich ist, mit einem Experiment die Aussage, der Widerstand sei exakt null, zu beweisen. Ein Experiment kann immer nur eine obere Grenze für den Widerstand eines Supraleiters liefern.

Es ist nun natürlich für das Verständnis einer solch neuen Erscheinung sehr wichtig, mit möglichst empfindlichen Methoden zu testen, ob auch im supraleitenden Zustand noch ein Restwiderstand gefunden werden kann. Es geht also darum, extrem kleine Widerstände zu messen. Dafür wurde schon 1914 von Onnes die schlechthin beste Methode verwendet. Onnes beobachtete nämlich das Abklingen eines Stromes in einem geschlossenen supraleitenden Kreis. Die in einem solchen Strom gespeicherte Energie,wird, falls ein Widerstand vorhanden ist, allmählich in Joulesche Wärme verwandelt. Man braucht also nur einen solchen Strom zu verfolgen. Klingt er im Laufe der Zeit ab, so ist mit Sicherheit noch ein Widerstand vorhanden. Kann man kein solches Abklingen feststellen, so kann aus der Beobachtungszeit und der Geometrie des supraleitenden Stromkreises eine obere Grenze für den Widerstand angegeben werden[2].

---

1 Bei Verwendung großer Ströme und besonders empfindlicher Spannungsmessung (s. Abschn. 9.5) läßt sich diese Methode noch um einige Zehnerpotenzen zu kleineren Widerständen erweitern.

2 Diese Methode entspricht in ihrem physikalischen Kern ganz derjenigen, die man bei der Messung sehr großer Widerstände verwendet. Dort wird die Entladung eines Kondensators über den unbekannten Widerstand beobachtet. D.h. aber, es wird der zeitliche Zerfall eines elektrischen Feldes verfolgt. Bei kleinen Widerständen verwendet man den zeitlichen Zerfall eines magnetischen Feldes.

Diese Methode kann nun viele Zehnerpotenzen empfindlicher gemacht werden als die übliche Strom-Spannungs-Messung. In Abb. 5 ist sie im Prinzip veranschaulicht. Wir haben einen Ring aus supraleitendem Material, z.B. Blei – Blei ist ebenfalls ein Supraleiter – oberhalb der Übergangstemperatur $T_c$[1], also im normalleitenden Zustand. Ein Magnetstab sorgt dafür, daß die Ringöffnung von einem Magnetfeld durchsetzt wird. Nun kühlen wir den Ring auf eine Temperatur ab, bei der er supraleitend ist ($T < T_c$). An dem Magnetfeld durch die Öffnung ändert sich dabei praktisch nichts. Dann nehmen wir den Magneten weg. Dabei wird in dem supraleitenden Ring ein Strom angeworfen, weil jede Änderung des magnetischen Flusses $\Phi$ durch den Ring eine elektrische Spannung längs des Ringes erzeugt. Diese Induktionsspannung wirft den Strom an.

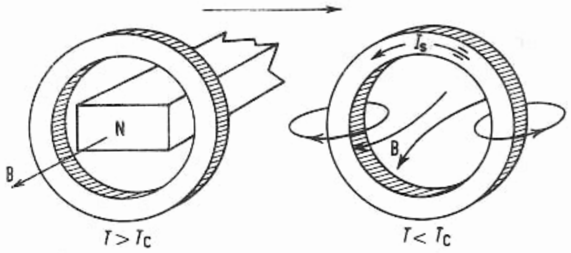



Abb. 5. Zur Erzeugung eines Dauerstromes in einem supraleitenden Zylinder.

Würde der Widerstand nun exakt null sein, so sollte dieser Strom als sogenannter „Dauerstrom" ungeändert fließen, solange der Bleiring supraleitend bleibt. Ist irgendein Widerstand $R$ vorhanden, so nimmt der Strom nach einem Exponentialgesetz ab. Es gilt:

$$I(t) = I_0 \mathrm{e}^{-\frac{R}{L}t} \qquad (1\text{–}1)$$

Dabei ist $I_0$ irgendein Strom zu einem Zeitpunkt, von dem aus wir die Zeit zählen. $I(t)$ ist der Strom zur Zeit $t$. $R$ ist der Widerstand und $L$ ist der sogenannte Selbstinduktionskoeffizient[2], der nur von der Geometrie des Ringes abhängt.

---

1 Diese Bezeichnung hat sich aus dem Englischen eingebürgert und bedeutet $T_{\text{critical}}$.

2 Der Selbstinduktionskoeffizient $L$ kann definiert werden als der Proportionalitätsfaktor zwischen der Induktionsspannung an einem Leiter und der zeitlichen Änderung des Stromes durch den Leiter.

$$U_{\text{ind}} = -L\,\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t}$$

Dimension von $L$ ist Spannung · Zeit/Strom, Einheit von $L$ ist Volt sec/Ampere (Vs/A), auch Henry (H) genannt (Joseph Henry, amerikan. Naturforscher, 17.12.1797 – 13.5.1878).

Für einen Kreisring mit dem Radius $r$ aus einem Draht der Dicke $2d$ mit ebenfalls kreisförmigem Querschnitt ($r \gg d$) gilt:

$$L = \mu_0 r\,(\ln r/d + 0{,}23)$$
$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\ \text{Vs/Am}.$$

Für eine Abschätzung wollen wir einmal annehmen, daß wir einen Drahtring von 5 cm Durchmesser mit einer Drahtdicke von 1 mm verwenden. Der Selbstinduktionskoeffizient $L$ eines solchen Ringes ist etwa $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ H. Klingt in einem solchen Ring ein Dauerstrom innerhalb einer Stunde um weniger als ein Prozent ab, so kann man daraus schließen, daß der Widerstand kleiner sein muß als $4 \cdot 10^{-13}\ \Omega$[1]. Das aber bedeutet eine Widerstandsänderung bei Eintritt der Supraleitung um mehr als 8 Zehnerpotenzen.

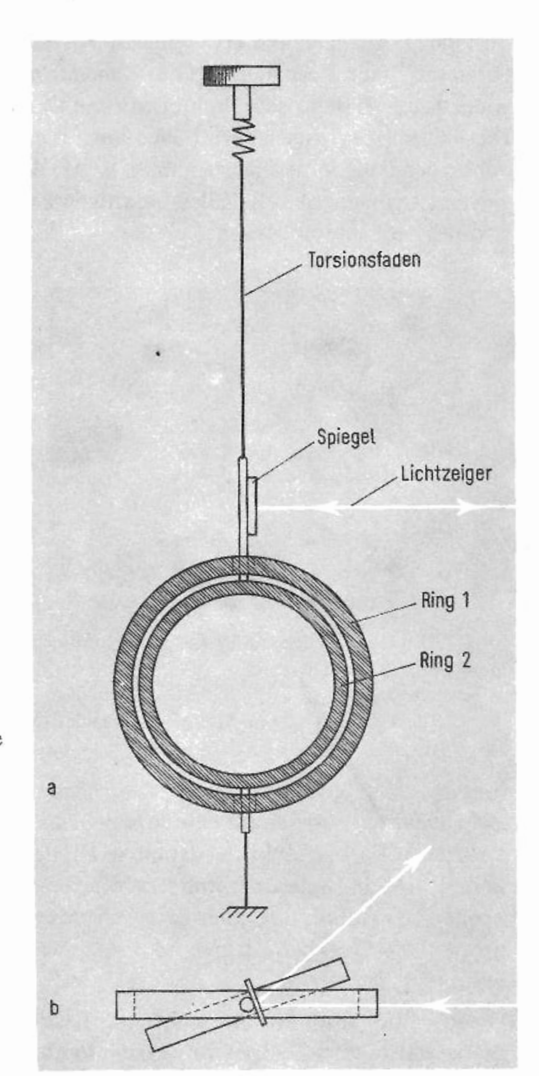



Abb.6. Anordnung zur Beobachtung eines Dauerstromes (nach [4] u. [4a]). Ring 1 ist am Kryostaten verankert.
Die in einem Ring mit Dauerstrom gespeicherte Energie wird gegeben durch $1/2\, L \cdot I^2$. Die zeitliche Änderung dieser Energie ist gerade gleich der im Widerstand auftretenden Jouleschen Wärmeleistung $R \cdot I^2$. Es gilt also

$$-\frac{d}{dt}\,\frac{1}{2}\,L \cdot I^2 = R \cdot I^2$$

Damit erhält man die Differentialgleichung

$$-\frac{dI}{dt} = \frac{R}{L} \cdot I$$

deren Lösung (1 – 1) ist.

---

1

$$R \leqslant \frac{\ln 0{,}99 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-7}}{3{,}6 \cdot 10^3}\ \frac{\text{Vs}}{\text{As}} \cong 3{,}6 \cdot 10^{-13}\ \Omega$$

Bei all diesen Versuchen muß die Stärke des Dauerstromes beobachtet werden. In den ersten Experimenten [4] geschah dies einfach mit einer Magnetnadel, deren Auslenkung im magnetischen Feld des Dauerstromes beobachtet wurde. Eine empfindlichere Anordnung wurde von Onnes und etwas später von Tuyn [4a] verwendet. Sie ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. In den beiden supraleitenden Ringen 1 und 2 wird über einen Induktionsvorgang ein Dauerstrom angeworfen. Dieser Strom versucht, die beiden Ringe in paralleler Lage zu halten. Nun kann man einen der beiden Ringe (hier den inneren) an einem Torsionsfaden aufhängen und etwas aus der Parallellage herausdrehen. Dabei wird der Torsionsfaden durch die Rückstellkraft des Dauerstromes verdrillt. Es ergibt sich eine Gleichgewichtslage, bei der die Drehmomente von Dauerstrom und Torsionsfaden gleich groß sind. Diese Gleichgewichtslage wird über einen Lichtzeiger sehr empfindlich beobachtet. Klingt der Dauerstrom in den Ringen ab, so würde der Lichtzeiger eine Veränderung der Gleichgewichtslage anzeigen. Bei allen derartigen Experimenten ist nie eine Änderung des Dauerstromes beobachtet worden.

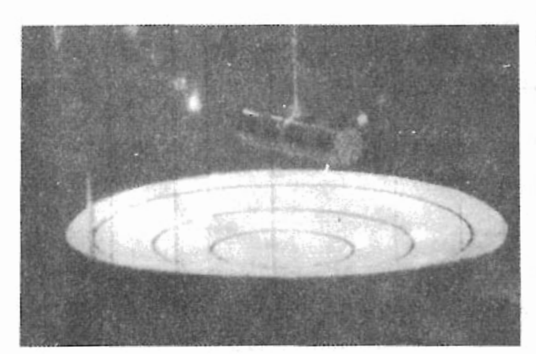
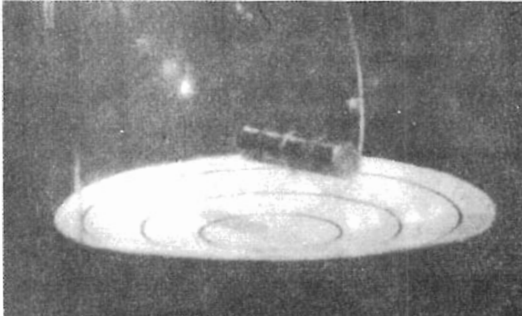



Abb. 7. Der „Schwebende Magnet" zur Deomonstration der Dauerströme, die beim Absenken durch Induktion angeworfen werden.
a) Ausgangslage b) Gleichgewichtslage
(Für die Anfertigung der Aufnahmen danke ich Frau Stremme sehr).

Eine hübsche Demonstration für diese Dauerströme ist in Abb. 7 dargestellt. Ein kleiner Permanentmagnet, der auf eine supraleitende Bleischale herabgesenkt wird, wirft nach der Lenzschen Regel Induktionsströme so an, daß eine Abstoßung des Magneten zustande kommt. Die Induktionsströme tragen den Magneten in einer Gleichgewichtshöhe. Man nennt diese Anordnung einen „schwebenden Magneten". Der Magnet wird so lange getragen, so lange die Dauerströme im Blei fließen, d.h. so lange das Blei supraleitend gehalten wird.

Die empfindlichsten Anordnungen zur Festlegung einer oberen Grenze für den Widerstand im supraleitenden Zustand verwenden Leitergeometrien mit besonders kleinem Selbstinduktionskoeffizienten $L$ und steigern die Beobachtungszeit. Mit solchen hochgezüchteten Apparaturen konnte die Grenze weiter erniedrigt werden[1]. Wir wissen heute, daß der Wi-

[1] Die modernen supraleitenden Magnetfeldmesser (s. Abschn. 9.5) erlauben eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit.

derstandssprung bei Eintritt der Supraleitung mindestens 14 Zehnerpotenzen beträgt [4b]. Ein Metall im supraleitenden Zustand könnte damit höchstens einen spezifischen Widerstand[1] haben, der etwa 17 Zehnerpotenzen kleiner ist, als der spezifische Widerstand von Kupfer, einem unserer besten metallischen Leiter. Da wohl niemand eine Vorstellung mit der Angabe „17 Zehnerpotenzen" verbinden kann, soll noch ein anderer Vergleich gegeben werden. Der Widerstandsunterschied zwischen einem Metall im supraleitenden und im normalleitenden Zustand ist mindestens ebenso groß wie zwischen Kupfer und gebräuchlichen Isolatoren.

Nach diesen Erfahrungen erscheint es gerechtfertigt, fürs erste anzunehmen, daß der elektrische Widerstand im supraleitenden Zustand wirklich verschwindet[2].

Wie neuartig, ja unglaublich diese Feststellung ist, und wie sehr dieser widerstandslose Strom durch ein Metall seinerzeit allen durch viele Erfahrungen wohlbegründeten Vorstellungen widersprach, wird erst so recht deutlich, wenn man den Ladungstransport durch ein Metall etwas genauer betrachtet. Dies wird uns auch in die Lage versetzen, das Problem, das uns für ein Verständnis der Supraleitung gestellt ist, genauer zu erkennen.

Wir wissen, daß dieser Ladungstransport in Metallen über Elektronen erfolgt[3]. Schon sehr früh wurde die Vorstellung entwickelt (Drude 1900, Lorentz 1905)[4], wonach in einem Metall eine bestimmte Anzahl von Elektronen pro Atom – in den Alkalimetallen z.B. ein Elektron, das Valenzelektron – frei, gleichsam als Gas vorhanden seien. Diese „freien" Elektronen vermitteln auch die Bindung der Atome in Metallkristallen. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes werden die freien Elektronen beschleunigt. Nach einer gewissen Zeit, der mittleren Stoßzeit $\tau$, stoßen sie mit Atomen zusammen, geben ihre aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energie ab und werden von neuem beschleunigt. Die Existenz freier Ladungsträger, die mit dem Metallgitter nur über Stöße wechselwirken, macht die gute Leitfähigkeit der Metalle verständlich.

Auch der Anstieg des Widerstandes (Abnahme der Leitfähigkeit) mit steigender Temperatur wird zwanglos erklärt. Mit wachsender Temperatur wird die ungeordnete thermische Bewegung der Atome eines Metalls – die Atome schwingen mit statistischer Amplitude um ihre Ruhelage – größer. Damit wird die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen den Elektronen und den Atomen größer, d.h. die Zeit zwischen zwei Stößen wird kleiner[5]. Da die Leitfähigkeit direkt proportional ist zu der Zeit, die die Elektronen im Feld frei beschleunigt werden, nimmt sie mit wachsender Temperatur ab – der Widerstand zu.

---

1 Der spez. Widerstand $\rho$ ist definiert aus:

$$R = \rho \frac{l}{F}$$

$R$ = Widerstand, $l$ = Länge des Leiters und $F$ = Querschnitt des Leiters.

2 Es sei ausdrücklich nochmal daran erinnert, daß diese Aussage nur für Gleichstrom gilt.

3 Von einigen Legierungssystemen abgesehen findet beim Ladungstransport durch Metalle keine elektrolytische Wanderung von Metallatomen statt.

4 P. Drude, 12.7.1863 – 5.7.1906.
H.A. Lorentz, holländischer Physiker, 18.7.1853 – 4.2.1929, Nobelpreis 1902

5 Diesen Sachverhalt kann sich jeder unschwer vorstellen, der einmal durch eine aufgeregte Menschenmenge einen Platz oder eine Straße überqueren mußte.

So gibt dieses Modell der freien Elektronen, die nur über Zusammenstöße mit den Atomrümpfen (Atome ohne die im Metall freien Elektronen) Energie an das Gitter abgeben können, ein plausibles Verständnis für den elektrischen Widerstand. Im Rahmen dieses Modells scheint es aber ganz undenkbar, daß bei endlicher Temperatur innerhalb eines sehr schmalen Temperaturbereiches diese Stöße mit den Atomrümpfen plötzlich verboten werden sollen. Welche Mechanismen sollen dazu führen, daß im supraleitenden Zustand kein Energieaustausch zwischen den Elektronen und dem Gitter mehr erlaubt ist? Eine Deutung scheint zunächst ganz unmöglich.

Für die Vorstellung eines freien Elektronengases in den Metallen hatte sich im Rahmen der klassischen Theorie der Materie eine andere große Schwierigkeit ergeben. Nach sehr allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der klassischen statistischen Thermodynamik sollten alle Freiheitsgerade[1] eines Systems im Mittel $k_B T/2$ ($k_B$ = Boltzmann-Konstante[2], Zahlenwert: $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Ws/grd) zur inneren Energie[3] des Systems beitragen. Das heißt auch, die freien Elektronen sollten den für ein einatomiges Gas charakteristischen Beitrag von $3\, k_B T/2$ pro freies Elektron liefern. Messungen der spezifischen Wärme von Metallen zeigten jedoch, daß der Beitrag der Elektronen zur Gesamtenergie der Metalle etwa tausendmal kleiner ist, als nach den klassischen Gesetzen erwartet werden muß.

Hier zeigte sich deutlich, daß die klassische Behandlung der Metallelektronen als freies Elektronengas kein volles Verständnis geben konnte. Nun war durch die Entdeckung des Planckschen Wirkungsquantums (Planck 1900[4]) ein neues Verständnis der physikalischen Vorgänge insbesondere im atomaren Bereich eröffnet worden. Die folgenden Jahrzehnte zeigten die umfassende Bedeutung der Quantentheorie, dieser neuen Betrachtungsweise, die sich aus der Entdeckung von Max Planck entwickelte.

Auch die Diskrepanz zwischen dem von der klassischen Theorie geforderten und dem beobachteten Beitrag der freien Elektronen zur Inneren Energie eines Metalls konnte von Sommerfeld[5] (1928) im Rahmen der Quantentheorie aufgelöst werden.

Die Grundidee der Quantentheorie besteht darin, daß jedem physikalischen System diskrete Zustände zugeordnet werden. Ein Austausch physikalischer Größen, etwa der Energie, kann nur dadurch erfolgen, daß das System von einem Zustand in einen anderen übergeht.

Deutlich wird diese Beschränkung auf diskrete Zustände bei atomaren Gebilden. 1913 konnte Bohr[6] ein erstes stabiles Atommodell vorschlagen, das eine Fülle von bisher

---

1 Als thermodynamischen Freiheitsgrad bezeichnen wir jede Koordinate des Systems, die quadratisch in die Gesamtenergie eingeht. Beispiele sind: die Geschwindigkeit, $E_{kin} = 1/2\, mv^2$, die Verschiebung $x$ aus der Ruhelage bei linearem Kraftgesetz, $E_{pot} = 1/2\, Dx^2$ ($D$ = Kraftkonstante).

2 L. Boltzmann, österr. Physiker, 20.2.1844 – 6.9.1906.

3 Unter der inneren Energie eines physikalischen Systems versteht man die Energie, die im Koordinatensystem des Schwerpunktes gemessen wird, in einem Koordinatensystem also, in dem der Gesamtimpuls $P$ gleich null ist.

4 Max Planck, 23.4.1858 – 4.10.1947, Begründer der Quantentheorie durch die Entdeckung des nach ihm benannten Wirkungsquantums, Nobelpreis 1918.

5 Arnold Sommerfeld, 5.12.1868 – 26.4.1951.

6 Niels Bohr, dänischer Physiker, 7.10.1885 – 18.11.1962, Nobelpreis 1922.

unverstandenen Beobachtungen zu erfassen gestattete. Bohr postulierte die Existenz diskreter stabiler Zustände des Atoms. Wenn ein Atom auf irgendeine Weise mit der Umgebung wechselwirkt, etwa durch Aufnahme oder Abgabe von Energie (z.B. Absorption oder Emission von Licht), so soll dies nur in diskreten Stufen möglich sein, indem das Atom von einem diskreten Zustand in einen anderen übergehen muß. Wird der für irgendeinen solchen Übergang erforderliche Betrag der Energie oder einer anderen Austauschgröße nicht angeboten, so bleibt der Zustand stabil.

Diese relative Stabilität quantenmechanischer Zustände ist letztlich auch der Schlüssel zum Verständnis der Supraleitung. Wir haben gesehen, daß wir irgendwelche Mechanismen brauchen, die eine Wechselwirkung zwischen den einen Strom tragenden Elektronen eines Supraleiters und dem Gitter verbieten. Nimmt man nun an, daß die „supraleitenden" Elektronen in einem Quantenzustand sind, so wäre eine gewisse Stabilität dieses Zustandes verständlich. Spätestens um 1930 hatte sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß die Supraleitung ein typisches Quantenphänomen sein müsse. Bis zu einem wirklichen Verständnis war noch ein weiter Weg. Eine Schwierigkeit lag zweifellos darin, daß man sich an quantenhafte Phänomene zwar bei atomaren Systemen, nicht aber bei makroskopischen Körpern gewöhnt hatte. Um diese Besonderheit der Supraleitung zum Ausdruck zu bringen, sprach man nicht selten von einem „makroskopischen Quantenphänomen". Wir werden diese Bezeichnung später (Kap. 2) noch besser verstehen.

Die moderne Physik hat uns noch einen anderen Aspekt gebracht, der hier erwähnt werden muß, da er für ein wirkliches Verständnis einiger Erscheinungen der Supraleitung unerläßlich ist. Sie hat uns gelehrt, daß Teilchenbild und Wellenbild komplementäre Beschreibungen ein und desselben physikalischen Gegenstandes sind. Dabei kann als einfache Regel gelten, daß es zweckmäßig ist, Ausbreitungsvorgänge im Wellenbild und Austauschprozesse bei der Wechselwirkung mit anderen Systemen im Teilchenbild zu beschreiben.

Nur zwei Beispiele mögen diesen wichtigen Sachverhalt etwas erläutern. Das Licht z.B. ist uns von vielen Beugungs- und Interferenzerscheinungen her als Welle geläufig. Bei der Wechselwirkung mit Materie, etwa im Photoeffekt (Herausschlagen eines Elektrons aus einer Oberfläche) zeigt sich deutlich der Teilchencharakter. Wir finden nämlich, daß unabhängig von der Intensität des Lichtes eine nur von der Frequenz abhängige Energie auf das Elektron übertragen wird. Dies aber würden wir erwarten, wenn wir das Licht als Partikelstrom auffassen.

Umgekehrt ist uns bei Elektronen das Teilchenbild bekannter. Wir können Elektronen in elektrischen und magnetischen Feldern ablenken, und wir können sie thermisch aus Metallen verdampfen (Glühkathoden). Dies sind alles Prozesse, für deren Beschreibung wir die Elektronen als Teilchen auffassen. L. de Broglie[1)] stellte nun die Hypothese auf, daß jedem bewegten Teilchen auch eine Welle zugeordnet werden kann, wobei die Wellenlänge gleich sein sollte der Planckschen Konstanten $h$ dividiert durch den Betrag des Impulses $p$ des Elektrons, also $\lambda = h/p$. Das Quadrat der Wellenamplitude am Ort $(x, y, z)$ soll dabei ein Maß für die Wahrscheinlichkeit sein, das Teilchen an diesem Ort anzutreffen.

---

1 L. de Broglie, französischer Physiker, geb. 15.8.1892, Nobelpreis 1929.

Das Teilchen wird also über den Raum verschmiert. Will man im Wellenbild ausdrücken, daß ein Ort für den Aufenthalt des Teilchens besonders bevorzugt ist, so muß man eine Welle zusammensetzen, die an diesem Ort eine besonders hohe Amplitude gegenüber allen anderen Orten hat – man nennt eine solche Welle ein Wellenpaket. Die Geschwindigkeit, mit der das Wellenpaket im Raum läuft, ist dann gleich der Geschwindigkeit des Teilchens.

Diese Hypothese wurde in der Folge glänzend bestätigt. Wir können mit Elektronen Beugungs- und Interferenzerscheinungen beobachten. Die Elektronenbeugung ist ein wichtiges Hilfsmittel der Strukturuntersuchung geworden[1]. Im Elektronenmikroskop erzeugen wir Bilder mit Elektronenstrahlen und erreichen wegen der gegenüber sichtbarem Licht sehr viel kleineren Wellenlänge der Elektronen ein höheres Auflösungsvermögen.

Für die mit einem bewegten Teilchen verbundene Welle – man spricht häufig von Materiewellen – existiert, wie für jeden Wellenvorgang, eine charakteristische Differentialgleichung, die fundamentale Schrödinger-Gleichung[2].

Diese tiefere Einsicht in das Wesen der Elektronen müssen wir nun auch bei der Beschreibung der Metallelektronen anwenden. Auch die Elektronen im Inneren eines Metalls haben Wellencharakter. Die Schrödinger-Gleichung gibt uns unter gewissen vereinfachenden Annahmen[3] die diskreten Quantenzustände für diese Elektronenwellen in der Form eines Zusammenhangs zwischen den erlaubten Energien $E$ und dem sogenannten Wellenzahlvektor $\vec{k}$. Der Betrag von $\vec{k}$ wird gegeben durch $2\pi/\lambda$, und die Richtung von $\vec{k}$ ist die Ausbreitungsrichtung der Welle. Für ein völlig freies Elektron ist dieser Zusammenhang sehr einfach. Es gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \tag{1–2}$$

($m$ ist die Masse des Elektrons; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

In Abb. 8 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

Nun sind die Elektronen im Inneren eines Metalls nicht völlig frei. Sie sind erstens auf das Volumen des Metallstückes beschränkt; sie sind in dem Metall wie in einem Kasten eingesperrt. Diese Beschränkung führt dazu, daß die erlaubten $\vec{k}$-Werte diskret werden, einfach deshalb, weil die zugelassenen Elektronenwellen an den Wänden des Kastens gewisse Bedingungen (Randbedingungen) erfüllen müssen. Man kann z.B. fordern, daß die Amplitude der Elektronenwelle am Rand verschwindet.

Zum zweiten spüren die Elektronen im Inneren eines Metalls wegen der elektrostatischen Kräfte die positiv geladenen Rumpfatome, die im allgemeinen wegen des kristallinen Aufbaus der Metalle periodisch angeordnet sind. Man sagt, die Elektronen befinden sich in

---

1 Auch andere typische Teilchen haben diesen Wellencharakter. Die Beugung von Neutronen z. B. ist eine sehr wichtige Methode bei der Untersuchung spezieller, hauptsächlich magnetischer Strukturen geworden.

2 E. Schrödinger, 12.8.1887 – 4.1.1961, Nobelpreis 1933.

3 Eine strenge Lösung des Problems ist deshalb nicht möglich, weil wir es mit einem makroskopischen Metallstück mit sehr vielen Teilchen zu tun haben.

einem periodischen Potential. Damit meint man, daß die potentielle Energie der Elektronen in der Nähe der Atomrümpfe wegen der positiven Ladung niedriger ist als zwischen den Atomen. Dieses periodische Potential führt nun dazu, daß im $E$-$\vec{k}$-Zusammenhang nicht mehr alle Energien erlaubt sind. Es ergeben sich vielmehr Bereiche erlaubter Energien, die getrennt sind von Bereichen verbotener Energien. Ein Beispiel eines solchen durch ein periodisches Potential modifizierten $E$-$\vec{k}$-Zusammenhangs ist in Abb. 9 schematisch dargestellt[1]. Man spricht von Energiebändern.

In diese Zustände müssen nun unsere Elektronen eingefüllt werden. Hierbei ist ein weiteres wichtiges Prinzip zu beachten, das von Pauli[2] (1924) formuliert worden ist. Dieses Pauli-

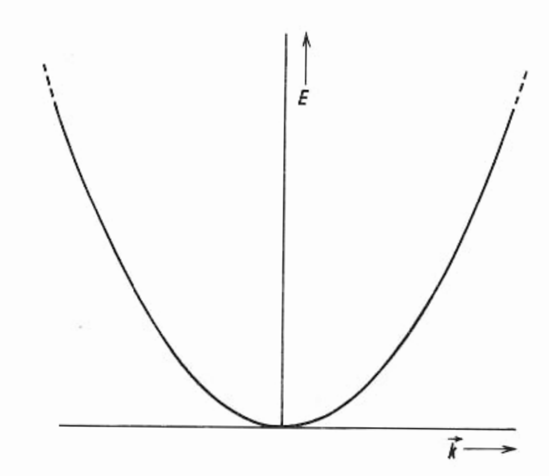



Abb. 8. Energie-Impuls-Zusammenhang für ein freies Elektron

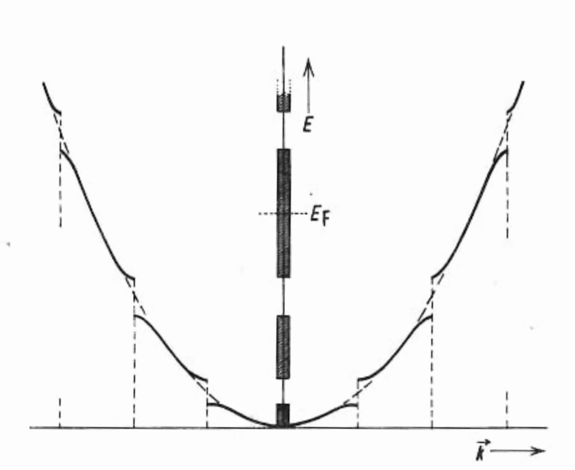



Abb. 9. Energie-Impuls-Zusammenhang für ein Elektron im periodischen Potential.

1 Da die Periodizität des Metallgitters in verschiedenen Raumrichtungen im allgemeinen verschieden ist, ändert sich dieser Zusammenhang mit der Raumrichtung.

2 W. Pauli, 25.4.1900 – 15.12.1958, Nobelpreis 1945.

Prinzip besagt, daß Elektronen (allgemeiner alle Teilchen mit halbzahligem Spin, sogenannte Fermionen[1]) jeden diskreten Zustand der Quantenphysik nur einfach besetzen können. Da der Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen eine hier bisher nicht betrachtete Quantenzahl mit zwei Werten darstellt, können wir aufgrund des Pauli-Prinzips nur je zwei Elektronen in jeden unserer diskreten $\vec{k}$-Werte einfüllen. Wir müssen also, um alle Elektronen eines Metalls unterzubringen, die Zustände bis zu relativ hohen Energien auffüllen. Die Energie, bis zu der wir dabei auffüllen, nennt man die Fermi-Energie.

Ein Metall kann nun dadurch charakterisiert werden, daß diese Fermi-Energie in ein erlaubtes Energieband fällt, d.h. daß wir ein Band nur teilweise auffüllen[2]. In Abb.9 ist für diesen Fall die Fermi-Energie eingezeichnet. Die Besetzung der Zustände wird durch die Verteilungsfunktion für ein System von Fermionen, die Fermi-Funktion bestimmt. Diese Fermi-Funktion, die dem Pauli-Prinzip Rechnung trägt, lautet:

$$F = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \qquad (1\text{–}3)$$

$k_B$ ist die Boltzmann-Konstante

Diese Fermi-Funktion ist in Abb. 10 für den Fall $T = 0$ (gestrichelte Kurve) und für den Fall $T \neq 0$ (ausgezogene Kurve) dargestellt. Für endliche Temperaturen wird die Fermi-Verteilung etwas verschmiert. Die Verschmierung ist etwa gleich der mittleren thermischen

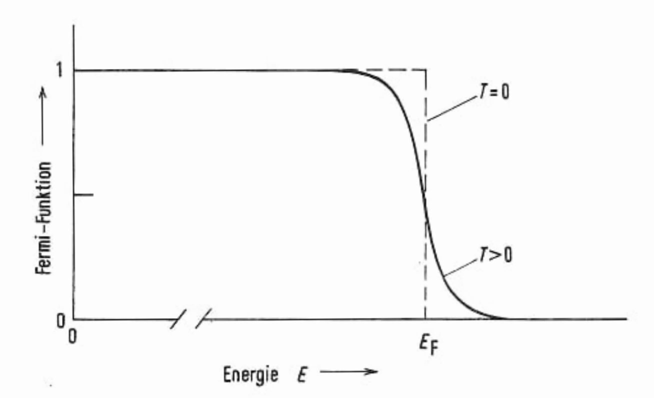



Abb. 10 Fermi-Verteilung
$E_F$ beträgt einige eV, die Temperaturverschmierung dagegen nur einige $10^{-3}$ eV. Um dies anzudeuten, ist die Abszisse unterbrochen.

Energie, also bei Zimmertemperatur etwa gleich 1/40 eV[3]. Die Fermi-Energie ist bei endlichen Temperaturen diejenige Energie, bei der die Verteilungsfunktion den Wert 1/2 an-

1 E. Fermi, ital. Physiker, 20.9.1901 – 28.11.1954, Nobelpreis 1938.

2 Ein Isolator ergibt sich, wenn wir beim Einfüllen der Elektronen nur volle Bänder erhalten. Das ist leicht einzusehen. Die Elektronen eines vollen Bandes können aus dem elektrischen Feld keine Energie aufnehmen, da sie keine freien Zustände finden.

3 eV ist eine bei elementaren Prozessen gebräuchliche Energieeinheit. 1 eV = 1,6 · $10^{-19}$ Ws.

nimmt. Sie liegt in der Größenordnung von einigen eV. Das heißt aber – und das ist sehr wichtig, daß die Verschmierung an der Fermi-Kante bei normalen Temperaturen sehr gering ist. Man nennt ein solches Elektronensystem ein „entartetes Elektronengas".

Mit diesen Überlegungen verstehen wir nun auch den sehr kleinen Beitrag der Elektronen zur Inneren Energie. Es können nach dem eben Gesagten nur sehr wenige Elektronen, nämlich nur die innerhalb der Verschmierung der Fermi-Kante liegenden, an den thermischen Austauschprozessen teilnehmen. Alle anderen können mit thermischen Energien gar nicht angeregt werden, weil sie keine freien Plätze finden, in die sie nach der Anregung gehen könnten.

Mit dem Denken in Quantenzuständen und ihrer Besetzung muß man sich vertraut machen, wenn man die moderne Festkörperphysik verstehen will. Auch für ein Verständnis der Supraleitung ist eine Gewöhnung an diese etwas abstrakten Begriffe unerläßlich. Wir wollen deshalb – gleichsam zur Einübung der vielen neuen Begriffe – noch kurz betrachten, wie man sich nun das Zustandekommen des elektrischen Widerstandes vorstellen muß. Die Elektronen werden jetzt als Wellen beschrieben, die den Kristall in allen Richtungen durchlaufen. Ein Strom kommt dadurch zustande, daß etwas mehr Wellen in der Richtung des Stromes laufen als entgegengesetzt. Die Wechselwirkung mit den Rumpfatomen besteht nun in einer Streuung der Elektronenwellen. Diese Streuung entspricht den Stößen im Teilchenbild. Sie kann – und das ist im Wellenbild neu – nicht am streng periodischen Gitter erfolgen. Die mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung bestimmten Zustände der Elektronen sind stabile Quantenzustände. Erst eine Störung des periodischen Potentials, sei sie nun durch die thermischen Schwingungen der Atome, durch Fehler im Gitteraufbau oder durch Fremdatome hervorgerufen, kann eine Streuung der Elektronenwellen, d.h. eine Umbesetzung der Quantenzustände bedingen. Die Streuung an den thermischen Schwingungen ergeben den temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes und die an den Baufehlern und Fremdatomen den Restwiderstand.

Kommen wir nach diesem ersten kurzen und notwendigerweise simplifizierenden Ausflug in die moderne theoretische Behandlung des Leitungsvorganges zu unserem eigentlichen Problem, der Existenz eines widerstandsfreien Ladungstransportes im supraleitenden Zustand zurück. Auch die neue wellenmechanische Betrachtung macht einen Dauerstrom zunächst nicht weniger unverstanden. Wir haben lediglich die Sprechweise geändert. Wir müssen nun fragen: Welche Mechanismen sind es, die bei endlichen Temperaturen in einem sehr schmalen Temperaturbereich jeden Energieaustausch mit dem Gitter über Streuung verbieten. Es scheint nichts gewonnen zu sein. Und doch sind diese Überlegungen, wie wir sehen werden, für das Verständnis der Supraleitung eine entscheidende Voraussetzung. Was noch neu hinzukommen muß, ist die Berücksichtigung einer besonderen Wechselwirkung der Elektronen untereinander. In den vorangegangenen Überlegungen haben wir Quantenzustände für einzelne Elektronen betrachtet und so getan, als würden sich diese Zustände nicht ändern, wenn wir sie mit Elektronen besetzen. Existiert aber eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen, so ist diese Behandlung nicht mehr in Strenge richtig. Wir müssen vielmehr fragen, welche Zustände das System der Elektronen mit Wechselwirkung hat, anders gesagt, welche Kollektivzustände existieren. Hierin liegt das Verständnis, aber auch die Schwierigkeit der Supraleitung. Sie ist ein typisches Quanten- und Kollektivphänomen.

## 1.2. Supraleitende Elemente, Verbindungen und Legierungen

Schon bald nach der Entdeckung der Supraleitung am Quecksilber konnte Onnes zeigen, daß auch andere Metalle, z.B. das Zinn und Blei, supraleitend werden können. In Tab. 1 sind alle Elemente, für die heute supraleitende Phasen bekannt sind, mit ihren Übergangstemperaturen aufgeführt. Einige Elemente zeigen nur in Hochdruckphasen Supraleitung. Sie sind am Ende der Tabelle angegeben. Kristallstruktur und Schmelzpunkt sind eingetragen, um zu zeigen, wie verschiedenartig die supraleitenden Elemente in ihren sonstigen Eigenschaften sein können. Die Debye-Temperatur ist, wie wir sehen werden, von besonderer Bedeutung für die Supraleitung.

Tab. 1. Supraleitende Elemente [5], [1]. Die in Klammern angegebenen Übergangstemperaturen gehören zu weiteren Kristallmodifikationen. Einige der Zahlenwerte, besonders für die Debye-Temperatur, können nur als Richtwerte angesehen werden.

| | Element | $T_c$ in K | Kristall-struktur | Schmelzpunkt in °C | Debyetemp. in K |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Al | 1,19 | k.f.z. | 660 | 420 |
| 2 | Be | 0,026 | hex. | 1283 | 1160 |
| 3 | Cd | 0,55 | hex. | 321 | 300 |
| 4 | Ga | 1,09 (6,5; 7,5) | orth. | 29,8 | 317 |
| 5 | Hg | 4,15 (3,95) | rhom. tetr. | − 38,9 | 90 |
| 6 | In | 3,40 | tetr. | 156 | 109 |
| 7 | Ir | 0,14 | k.f.z. | 2450 | 420 |
| 8 | La | 4,8 (5,9) | hex. k.f.z. | 900 | 140 |
| 9 | Mo | 0,92 | k.r.z. | 2620 | 460 |
| 10 | Nb | 9,2 | k.r.z. | 2500 | 240 |
| 11 | Os | 0,65 | hex. | 2700 | 500 |
| 12 | Pa | 1,3 | | | |
| 13 | Pb | 7,2 | k.f.z. | 327 | 96 |
| 14 | Re | 1,7 | hex. | 3180 | 430 |
| 15 | Ru | 0,5 | hex. | 2500 | 600 |
| 16 | Sn | 3,72 (5,3) | tetr. tetr. | 231,9 | 195 |
| 17 | Ta | 4,39 | k.r.z. | 3000 | 260 |
| 18 | Tc | 7,8 | hex. | | 351 |
| 19 | Th | 1,37 | k.f.z. | 1695 | 170 |
| 20 | Ti | 0,39 | hex. | 1670 | 426 |
| 21 | Tl | 2,39 | hex. | 303 | 88 |
| 22 | U (α) | 0,2 | orth. | 1132 | 200 |
| 23 | V | 5,3 | k.r.z. | 1730 | 340 |
| 24 | W | 0,012 | k.r.z. | 3380 | 390 |
| 25 | Zn | 0,9 | hex. | 419 | 310 |
| 26 | Zr | 0,55 | hex. | 1855 | 290 |

Fortsetzung Tabelle 1.

*Elemente, die nur unter Druck oder in Hochdruckphasen Supraleitung zeigen*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 27 | As | 0,5 | p ≅ 120 kbar | (a) |
| 28 | Ba | 5,1 | p > 140 kbar | (b) |
| | | (1,8) | p > 55 kbar | |
| 29 | BiII | 3,9 | p = 26 kbar | (c) |
| | BiIII | 7,2 | p > 27 kbar | |
| | BiV | 8,5 | p > 78 kbar | |
| 30 | Ce | 1,7 | p > 50 kbar | (d) |
| 31 | Cs | 1,5 | p ≅ 100 kbar | (e). |
| 32 | Ge | 5,4 | p > ca. 110 kbar | (f) |
| 33 | Lu | 0,1 – 0,7 | p: 80 – ca. 130 kbar | (g) |
| 34 | P | 4,6 – 6,1 | p > ca. 100 kbar | (h) |
| 35 | Sb | 3,6 | p > 85 kbar | (i) |
| 36 | Se | 6,9 | p > ca. 130 kbar | (k) |
| 37 | Si | 6,7 | p > ca. 120 kbar | (f) |
| 38 | Te | 4,5 | p > 43 kbar | (l) |
| 39 | Y | 1,5 – 2,7 | p: 120 – 160 kbar | (e) |

a) I.V. Berman u. N.B. Brandt: JETP *10*, 55 (1969)
b) J. Wittig u. B.T. Matthias: Phys. Rev. Letters *22*, 634 (1969)
c) A. Eichler u. J. Wittig: Z. angew. Physik *25*, 319 (1968)
d) J. Wittig: Phys. Rev. Letters *21*, 1250 (1968)
e) J. Wittig: Phys. Rev. Letters *24*, 812 (1970)
f) J. Wittig: Z. Physik *195*, 215 (1966)
g) Chr. Probst, W. Wiedemann u. J. Wittig: 9th Annual Meeting of the EPS High Pressure Research Group, June 1971. Umea, Schweden
h) J. Wittig u. B.T. Matthias: Science *160*, 994 (1968)
N.B. Brandt u. I.V. Berman: LT 11, St. Andrews 1968, Vol. *2*, 973
i) J. Wittig: J. Chem. Phys. Solids *30*, 1407 (1969)
k) J. Wittig: Phys. Rev. Letters *15*, 159 (1965)
l) B.T. Matthias u. J.L. Olsen: Phys. Letters *13*, 202 (1964)

Die Tab. 1 zeigt uns zunächst einmal – das ist eine sehr wesentliche Feststellung –, daß die Supraleitung ein unter den Metallen sehr weit verbreitetes Phänomen ist. Die Übergangstemperaturen der Elemente liegen zwischen einigen hundertstel und etwa 10 K. Es ist keine Korrelation zwischen der Größe der Übergangstemperatur und anderen charakteristischen Eigenschaften, wie z.B. der Kristallstruktur oder dem Schmelzpunkt sichtbar, mit der man etwa die Supraleiter unter den Metallen von den Nichtsupraleitern unterscheiden könnte. Es fällt lediglich auf, daß unter den Metallen der 1. Spalte des Periodischen Systems (P.S.), den typisch einwertigen Metallen, bis heute nur Cs als Supraleiter gefunden worden ist, obwohl auch die meisten dieser Metalle bis herab zu etwa 0,1 K untersucht sind.

Hier stoßen wir bereits auf ein bis heute ungelöstes Problem. Die Frage, ob bestimmte Metalle, etwa einige der 1. Spalte des P.S., grundsätzlich auch in reinstem Zustand und bei beliebig kleinen Temperaturen nicht supraleitend werden, kann heute noch nicht begründet beantwortet werden. Von den theoretischen Vorstellungen her, die wir noch genauer kennenlernen werden, besteht keinerlei Zwang zu der Annahme, daß alle Metalle im Prin-

zip supraleitend werden sollten. Andererseits muß zugegeben werden, daß Supraleiter mit kleinen Übergangstemperaturen (etwa $T_c < 10^{-2}$ K) nur sehr schwer gefunden werden können. Kleinste Verunreinigungen durch paramagnetische Atome (z.B. Mn, Co u.ä. in Konzentrationen, die kleiner sind als 1 ppm) können ebenso wie kleinste Magnetfelder (z.B. Bruchteile des Erdfeldes) die Supraleitung in diesem Falle vollkommen unterdrücken. Man kann deshalb auch die Meinung vertreten, daß wir bei vielen Metallen die Supraleitung einfach noch nicht entdeckt haben, weil wir diese Metalle noch nicht in genügend reiner Form und bei genügend tiefen Temperaturen untersucht haben. Die Aussage „Alle Metalle in genügend reiner Form werden bei genügend tiefer Temperatur supraleitend" läßt sich grundsätzlich nicht widerlegen. Sie kann höchstens bestätigt werden, nämlich dadurch, daß man für alle Metalle[1] Supraleitung nachweist. Gegenwärtig ist diese Frage völlig offen.

Weiter können wir der Tabelle entnehmen, daß die Supraleitung wesentlich von der Anordnung der Atome abhängt. Ein- und dasselbe Element hat in verschiedenen Kristallstrukturen verschiedene Übergangstemperaturen. Es kann, wie z.B. im Falle des Wismuts (Bi) vorkommen, daß eine Modifikation bis zu sehr tiefen Temperaturen ($T \cong 10^{-2}$ K) nicht supraleitend wird, während mehrere andere Modifikationen Supraleitung zeigen.

Man hat auch gefunden, daß der kristalline Aufbau keine notwendige Bedingung für die Supraleitung ist. Es konnte gezeigt werden, daß „amorphe" Proben, wie sie von einigen Metallen durch die Kondensation des Metalldampfes auf eine sehr kalte Unterlage eingefroren werden können, Supraleitung – zum Teil sogar mit recht hoher Übergangstemperatur – zeigen. Wir werden auf diese „amorphen" Supraleiter, die wir zur Zeit gerade besser zu verstehen lernen, in Kap. 8 (Abschn. 8.2) zurückkommen.

In Abb. 11 ist die Verteilung der supraleitenden Elemente im Schema des P.S. dargestellt. Man erkennt deutlich zwei Gruppen.
1. Die Nichtübergangsmetalle, zu denen die metallischen Hochdruckphasen der Elemente Si, Ge, P, As, Sb, Bi, Se und Te gehören.
2. Die Übergangsmetalle, bei denen in einer Zeile mit wachsender Ordnungszahl eine innere Schale (3d-, 4d- und 5d-Niveau) aufgefüllt wird[2].

Die ferromagnetischen Materialien können wegen ihres starken Magnetismus nicht supraleitend werden. Wir glauben heute auch zu verstehen, warum wir in der 8. Spalte des P.S. nur wenige Supraleiter mit sehr kleinen Übergangstemperaturen haben [6].

Noch verwirrender wird das Bild, wenn wir die weit über 1000 supraleitenden Legierungen und Verbindungen in die Betrachtungen einbeziehen [5]. Wir finden supraleitende Verbindungen, für deren beide Komponenten bis heute keine Supraleitung beobachtet worden ist. CuS mit $T_c = 1{,}6$ K ist ein Beispiel.

Besonders interessant ist es, daß unter den intermetallischen Verbindungen solche mit sehr hohen Übergangstemperaturen gefunden worden sind. Die höchste heute bekannte Übergangstemperatur von 20,7 K besitzt eine Verbindung mit der Bruttozusammenset-

---

1 Die ferromagnetischen Metalle (z.B. Fe, Ni u.ä.) müssen aus dieser Betrachtung ausgenommen werden. Sie können wegen ihres starken Magnetismus nicht supraleitend werden.

2 Bei den Lanthaniden und Actiniden werden das 4f- und das 5f-Niveau ausgebaut.

| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li (0,08) | Be 0,03 | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na (0,03) | Mg (0,05) | | | | | | | | | | | Al 1,19 | Si 6,7 | P 4,6–6,1 | S | Cl | Ar |
| K (0,08) | Ca (0,3) | Sc (0,01) | Ti 0,39 | V 5,3 | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu (0,01) | Zn 0,9 | Ga 1,09 | Ge 5,4 | As 0,5 | Se 6,9 | Br | Kr |
| Rb (0,01) | Sr (0,3) | Y 1,5–2,7 | Zr 0,55 | Nb 9,2 | Mo 0,92 | Tc 7,8 | Ru 0,5 | Rh (0,09) | Pd (0,01) | Ag (0,01) | Cd 0,55 | In 3,4 | Sn 3,7; 5,3 | Sb 3,6 | Te 4,5 | J | Xe |
| Cs 1,5 | Ba 1,8; 5,1 | La 4,8; 5,9 | Hf (0,08) | Ta 4,4 | W 0,01 | Re 1,7 | Os 0,65 | Ir 0,14 | Pt (0,01) | Au (0,01) | Hg 4,15 3,95 | Tl 2,39 1,45 | Pb 7,2 | Bi 3,9; 7,2; 8,5 | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | Ce 1,7 | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu 0,1–0,7 | |
| | | | Th 1,37 | Pa 1,3 | U 0,2 | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw | |

Abb. 11. Verteilung der Supraleiter im Periodischen System
Dunkel getönt sind die Elemente, die nur in Hochdruckphasen supraleitend werden. Die Zahlen in den Klammern geben die Temperaturen, bis zu denen abgekühlt wurde, ohne daß Supraleitung auftrat. Bei Hf ist die Frage der SL zur Zeit offen. Nach Druckexperimenten von Wittig sollte Hf ein $T_c$ von ca. 0,1 K besitzen.

zung $Nb_3Al_{0,75}Ge_{0,25}$ [7]. Diese Verbindung kristallisiert in der sogenannten $\beta$-Wolframstruktur, einer ziemlich komplizierten Struktur, die aber offenbar besonders günstig für das Auftreten hoher Übergangstemperaturen ist. In Tab. 2 sind einige Beispiele aus der Gruppe der $\beta$-Wolframstruktur zusammen mit einigen anderen „exotischen" Verbindungen angegeben. Wir wissen heute noch nicht mit Sicherheit, warum gerade die $\beta$-Wolframstruktur so hohe Übergangstemperaturen erlaubt.

Es hat in den fast 60 Jahren, in denen die Supraleitung mit ständig wachsendem Interesse untersucht worden ist, nicht an Versuchen gefehlt, doch Regeln für das Auftreten dieses Phänomens zu finden. So wurde darauf hingewiesen, daß das Atomvolumen, d.h. das Volumen, das einem Atom im Metallverband zur Verfügung steht, von Bedeutung sein könnte. Trägt man dieses Volumen über der Ordnungszahl der Elemente auf (Abb. 12), so stellt man in der Tat fest, daß die Supraleiter fast alle im Bereich kleiner Atomvolumina liegen[1]. Lediglich das Ba liegt ziemlich hoch an einer Flanke und das Cs auf einer Spitze der für die Alkalimetalle auftretenden scharfen Maxima. Dieses Bild gibt aber nicht viel mehr als die

---

[1] Siehe „Roberts-Bericht", B.W. Roberts: General Electric Report No. 63 -RL-3252 M and N.B.S. Technical Note 482.

Tab. 2 Supraleitende Verbindungen [5].

| Stoff | $T_c$ in K | Kristallstruktur |
|---|---|---|
| CuS | 1,6 | hex., B18 |
| $Bi_2Cs$ | 4,75 | k.f.z., C15 |
| BiNa | 2,25 | tetr., $L1_0$ |
| BiNi | 4,25 | hex., $B8_1$ |
| $V_3Ge$ | 6,0 | β-Wolfram A15 |
| $V_3Ga$* | 14,2 – 14,6 | β-Wolfram A15 |
| $V_3Si$ | 17,1 | β-Wolfram A15 |
| $Nb_3Au$ | 11,0 – 11,5 | β-Wolfram A15 |
| $Nb_3Sn$ | 18,0 | β-Wolfram A15 |
| $Nb_3Al_{0,8}Ge_{0,2}$ | 20,7 | β-Wolfram A15 |

* Durch besonders sorgfältiges Tempern konnten $T_c$-Werte um 20 K erreicht werden – G. Webb RCA, Princeton, USA 1971.

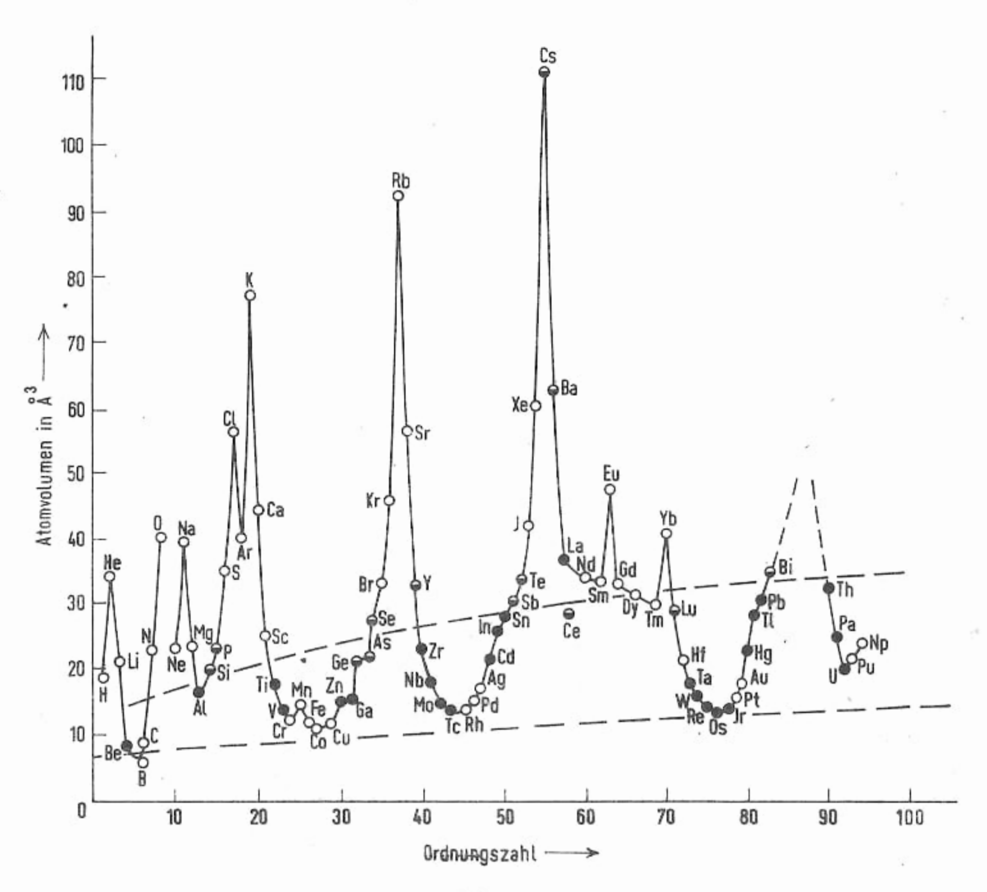



Abb. 12. Atomvolumina der Elemente (nach [5]).

Aussage wieder, daß besonders die Alkalimetalle und in geringerem Maße die Erdalkalimetalle offenbar sehr ungünstige Bedingungen für ein Auftreten der Supraleitung haben.

Die Darstellung der Abb. 12 kann eine gewisse Bedeutung im Zusammenhang mit supraleitenden Hochdruckphasen besitzen. Durch hohe hydrostatische Drücke – die Untersuchungen erstrecken sich heute bis zu einigen hundert Kilobar[1] – kann das Atomvolumen beträchtlich verkleinert werden. In der Tat sind eine ganze Reihe von Stoffen (halbvolle Punkte in Abb. 12), die an den Flanken (Cs sogar auf der Spitze) der Maxima liegen und unter Normaldruck nicht supraleitend werden, unter hohem Druck supraleitend. Man muß dazu allerdings beachten, daß diese Stoffe bei hohen Drücken Phasenumwandlungen durchlaufen können, wobei sich die Nahordnung und damit auch andere für die Supraleitung wichtige Parameter ändern. Ein wahres Verstandnis dafür, ob und inwieweit das Atomvolumen mit diesen Parametern und der Supraleitung zusammenhängt, haben wir zur Zeit noch nicht.

Eine wirklich sehr fruchtbare empirische Regel über das Auftreten der Supraleitung und die Höhe der Übergangstemperatur wurde von Matthias angegeben [8]. Diese Matthias-Regel besagt, daß die mittlere Zahl der Valenzelektronen eines Stoffes eine für die Supraleitung entscheidende Größe sei. Als Valenzelektronen werden alle Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen gezählt, d.h. die Valenzelektronenzahl eines Elements ist identisch mit der Nummer der Spalte, in der das Element im P.S. steht. Die mittlere Valenzelektronenzahl wird als arithmetisches Mittel über alle Valenzelektronen bestimmt. Die Matthias-Regel behauptet weiter, daß für die Valenzelektronenzahlen $n_v$ zwischen 4 und 8 ausgeprägte Maxima der Übergangstemperatur liegen. Ein kleines Maximum wird für $n_v = 3$ angegeben. Unter den Übergangsmetallen wird diese Regel besonders für die mittlere Valenzelektronenzahl 5 deutlich. V, Nb und Ta haben hohe Übergangstemperaturen gegenüber den supraleitenden Elementen in der 4. bzw. 6. Spalte des P.S. Auch in der 7. Spalte wird für Tc eine besonders hohe Übergangstemperatur beobachtet. In der Gruppe der Nichtübergangsmetalle wird ein Anstieg der Übergangstemperatur mit wachsender Valenzelektronenzahl deutlich sichtbar.

Fruchtbar wurde die Matthias-Regel nun im Hinblick auf Legierungen. In Abb. 13 ist die Übergangstemperatur für einige Legierungen[2] über der Valenzelektronenzahl aufgetragen. Man sieht deutlich die zwei Maxima von $T_c$ bei mittleren Valenzelektronenzahlen um etwa 4,7 und 6,5. Auch die Verbindungen der $\beta$-Wolframstruktur mit den besonders hohen $T_c$-Werten haben mittlere $n_v$ um 4,7.

Aus dieser Fülle von Fakten wollen wir zunächst, wie schon erwähnt, nur lernen, daß die Supraleitung eine sehr allgemeine Eigenschaft der Metalle ist. Ihre theoretische Deutung darf demnach auch nur sehr allgemeine Metalleigenschaften verwenden. Von einem Verständnis der Zusammenhänge etwa in dem Sinne, daß man die Übergangstemperatur eines Metalls aus allgemeinen Metallparametern berechnen kann, sind wir noch weit entfernt. Es ist uns nicht möglich zu entscheiden, ob dieses oder jenes Metall supraleitend werden

---

1 1 Kilobar $\approx 10^3$ kp/cm$^2$.

2 Da natürlich auch andere Parameter neben der Valenzelektronenzahl die Supraleitung beeinflussen, ist es nur möglich, Legierungen zu vergleichen, deren Kristallstruktur gleich oder ähnlich ist und deren Komponenten im P.S. nicht zu weit voneinander entfernt sind.

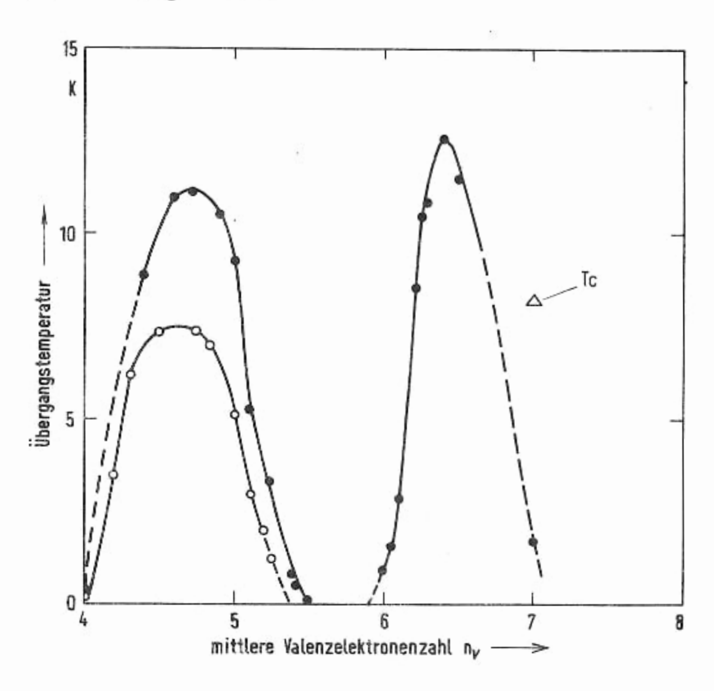



Abb. 13. Übergangstemperatur von einigen Legierungen der Übergangsmetalle als Funktion der mittleren Valenzelektronenzahl (nach [9]).

● ● Zr – Nb – Mo – Re
○ ○ Ti – V – Cr

sollte oder nicht. Es wird in jüngster Zeit allerdings immer deutlicher, daß die Supraleitung eine sehr allgemeine Eigenschaft der Metalle ist. Damit wird die Richtigkeit einer Vermutung von Matthias [10], wonach *alle* Metalle supraleitend werden, sofern sie nicht in eine magnetisch geordnete Phase übergehen, immer wahrscheinlicher. Wir können auch noch keine wirklich begründete Aussage dazu machen, ob es auch Supraleiter mit Übergangstemperaturen um 30 K oder 40 K geben kann. Ja, wir sind nicht einmal in der Lage, eine beweiskräftige Aussage für oder gegen eine Hypothese von W.A. Little [11] zu machen, wonach in sehr speziellen organischen Stoffen Supraleitung auch bei Zimmertemperatur möglich sein sollte. Diese organischen Stoffe müßten aus sehr langen Kettenmolekülen mit lauter konjugierten Doppelbindungen und geeigneten sehr regelmäßig angeordneten Liganden bestehen. Wegen der gewaltigen Schwierigkeiten, die für eine Synthese solcher Stoffe überwunden werden müssen, wäre es entscheidend wichtig, eine begründete Wertung dieser Hypothese durchführen zu können. Dazu sind wir leider noch nicht in der Lage.

Nachdem uns die Beschäftigung mit den supraleitenden Materialien noch viele offene Fragen aufgezeigt hat, wollen wir hier die Aufzählung von Fakten unterbrechen und uns zunächst ein Bild davon machen, wie wir uns heute den supraleitenden Zustand im Prinzip vorzustellen haben. Diese grundsätzlichen Vorstellungen geben sicher den Kern des Phänomens Supraleitung richtig wieder. Sie können eine Fülle von Beobachtungen mit übergeordneten Prinzipien auch quantitativ beschreiben. Der Zusammenhang mit charakteristischen Metallparametern ist, wie gesagt, noch ein offenes Problem.

## Kapitel 2. Der supraleitende Zustand

### 2.1. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die Cooper-Paare

Schon die Betrachtung der Supraleitung innerhalb der großen Skala der Ordnungsvorgänge (Einleitung) läßt uns vermuten, daß eine spezielle Wechselwirkung zu dem Auftreten dieses neuen Zustandes der Metalle führt. Für ein Verständnis der Supraleitung war es nötig, diese Wechselwirkung zu finden. Erst dann konnte eine das Phänomen deutende, atomistische[1] Theorie der Supraleitung entwickelt werden.

Die Schwierigkeiten für eine solche Theorie waren außerordentlich groß. Man konnte aufgrund der auffallenden Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und, wie wir sehen werden (Kap. 4), auch der magnetischen Eigenschaften beim Eintritt der Supraleitung vermuten, daß es sich im wesentlichen um einen Ordnungsvorgang im System der Leitungselektronen handelt. Diese Leitungselektronen haben nun, wie wir gesehen haben (s. Abschn. 1.1), wegen des Pauli-Prinzips ganz beträchtliche Energien bis zu einigen eV. Ein eV entspricht einer mittleren thermischen Energie $k_B T$ von etwa 11 000 Grad. Der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt aber bei wenigen Grad. Es mußte also eine Wechselwirkung gefunden werden, die ungeachtet der hohen Energien der Elektronen zu einer Ordnung im Elektronensystem führen konnte.

Diese energetischen Überlegungen wurden noch dadurch erschwert, daß auch die größten beobachteten Umwandlungsenergien für den Übergang vom supra- zum normalleitenden Zustand (s. Abschn. 4.1) etwa $10^4$ mal kleiner sind, als man sie für eine Umwandlung bei einigen Grad oberhalb des absoluten Nullpunktes erwarten sollte. Die Umwandlungsenergie für Blei beträgt bei 4 K etwa $23{,}5 \cdot 10^{-3}$ Ws/mol oder etwa $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ cal/mol (1 mol Blei = 207 g). Demgegenüber wird z.B. für die Verdampfung des flüssigen Heliums am Siedepunkt (4,2 K) eine Energie von etwa 22 cal/mol benötigt. Wie sollte man verstehen, daß ein Ordnungsvorgang im Elektronensystem bei einigen Grad abläuft, dessen Energietönung $10^4$ mal kleiner ist, als man sie zunächst in Analogie zu anderen Umwandlungen erwarten würde?

Nun gibt es eine ganze Reihe von möglichen Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen eines Metalls. Man hat daran gedacht, daß die Coulomb-Abstoßung der Elektronen zu einer räumlichen Ordnung der Elektronen in gitterförmigen Bereichen führen könnte (Heisenberg 1947) [12]. Auch eine magnetische Wechselwirkung wäre denkbar (Welker 1929) [13]. Die mit beachtlichen Geschwindigkeiten[2] durch das Metallgitter fliegenden Elektronen erzeugen wie Ströme ein Magnetfeld und können über dieses Magnetfeld miteinander wechselwirken. Weitere Wechselwirkungen können aus der Struktur der Elektronenzustände (erlaubte Energiebänder (s. Abschn. 1.1)) resultieren.

Alle diese Versuche führten zu keiner auch nur einigermaßen befriedigenden atomistischen Theorie der Supraleitung. Erst 1950/51 wurde gleichzeitig von Fröhlich [14] und

---

1 Man nennt eine solche Theorie häufig auch eine „mikroskopische" Theorie.

2 Die auf Zuständen an der Fermikante liegenden Elektronen haben Energien von einigen eV. Rechnet man die Geschwindigkeit dieser Elektronen aus, so erhält man in grober Näherung etwa ein hundertstel Lichtgeschwindigkeit.

unabhängig davon von Bardeen [15] eine Wechselwirkung der Elektronen über die Schwingungen des Gitters angegeben, die, wie sich später zeigte, zu einem grundsätzlichen Verständnis der Supraleitung im Rahmen unserer sonstigen Kenntnisse über die Metalle führen sollte. Ausgehend von dieser Wechselwirkung konnten Bardeen, Cooper und Schrieffer 1957 [16] eine atomistische Theorie der Supraleitung – heute allgemein als BCS-Theorie bekannt – vorschlagen, die in der Lage war, eine Fülle von bekannten Tatsachen quantitativ zu deuten und die vor allem ungeheuer stimulierend wirkte. Angeregt durch diese Theorie wurde in den Jahren nach 1957 eine große Zahl ganz neuer Experimente unternommen, die unsere Vorstellungen über die Supraleitung nicht nur beachtlich erweitert, sondern – das darf wohl behauptet werden – grundsätzlich verändert haben.

Dabei war der Weg von der Angabe einer neuen Wechselwirkung (1950) bis zur Entwicklung einer tragfähigen Theorie (1957) noch sehr schwierig. Es muß als ein besonders glücklicher Umstand gewertet werden, daß nahezu gleichzeitig mit der theoretischen Formulierung dieser neuen Wechselwirkung und ihrer möglichen Bedeutung für die Supraleitung eine überraschend eindeutige Bestätigung für die grundsätzliche Richtigkeit der Überlegungen erbracht wurde. Man hatte nämlich bei der Untersuchung verschiedener Isotope eines Supraleiters gefunden, daß die Übergangstemperatur $T_c$ zur Supraleitung von der Atommasse abhängt. Und nicht nur das – die experimentell gefundene Abhängigkeit entsprach sehr genau derjenigen, die nach den ersten theoretischen Ansätzen von Fröhlich erwartet werden mußte (s. Abschn. 3.1).

Damit war gezeigt, daß, ungeachtet aller formalen Schwierigkeiten der Theorie, offenbar ein richtiger Kern erkannt war. Diese hervorragende Bestätigung der neuen Grundidee hat wohl bedeutenden Einfluß auf die folgende Entwicklung gehabt.

Wie ist nun diese Wechselwirkung der Elektronen untereinander, die über Gitterschwingungen vermittelt werden soll, zu verstehen? Wir wollen im folgenden einige Modellvorstellungen für diese Wechselwirkung diskutieren. Es muß aber gleich betont werden, daß diese Modelle nur sehr beschränkte Aussagekraft haben, wenn man versuchen wollte, aus ihnen weitergehende Schlüsse zu ziehen.

Beginnen wir mit einem statischen Modell. Das Gitter der Atomrümpfe, in dem sich die Leitungselektronen wie ein Fermi-Gas bewegen, hat elastische Eigenschaften. Die Atomrümpfe sind nicht starr an ihre Ruhelagen gebunden, sondern können aus den Ruhelagen ausgelenkt werden. Bei endlicher Temperatur schwingen sie, wie wir erläutert haben, um diese Ruhelagen in regelloser Weise. Bringen wir nun nur zwei negative Ladungen in dieses Gitter der Atomrümpfe und vernachlässigen – sehr vereinfachend und auch etwas unrealistisch – alle übrigen Elektronen, so wird die negative Ladung unserer beiden Elektronen das Gitter in der Weise beeinflussen, daß die umgebenden positiven Ladungen etwas angezogen werden. Man sagt: Das Gitter wird durch die negative Ladung polarisiert. In Abb. 14 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Die Polarisation bedeutet nun gegenüber der gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladungen eine Anhäufung von positiver Ladung in der Nähe der polarisierenden negativen Ladung. Das zweite Elektron mit seiner Polarisation kann die Polarisation des ersten Elektrons spüren. Es erfährt eine Anziehung zu der Stelle der Polarisation und damit zu dem ersten Elektron. Wir haben eine anziehende Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen über die Polarisation des Gitters beschrieben.

Man kann für diese statische, anziehende Wechselwirkung ein mechanisches Analogon geben. Das elastisch deformierbare Gitter der Atomrümpfe repräsentieren wir durch eine elastische Membran, etwa eine ausgespannte dünne Gummihaut oder die Oberfläche einer Flüssigkeit[1]. Nun legen wir zwei Kügelchen auf diese Membran – im Falle der Flüssigkeit dürfen die Kügelchen nicht benetzen. Sie werden, wenn sie weit voneinander entfernt sind, jedes für sich die Membran aufgrund ihres Gewichtes deformieren (Abb. 15a). Dies entspricht der Polarisation des Gitters. Nun ist es ohne Rechnung unmittelbar einleuchtend,

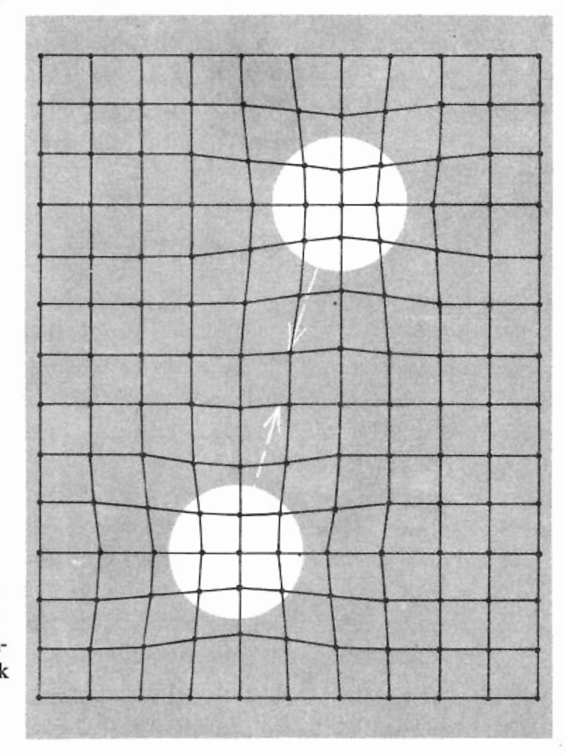


Abb. 14. Zur Polarisation des Gitters der Atomrümpfe durch die Elektronen.
Diese Polarisation kann in einem ***statischen*** Modell die Abstoßung der Elektronen aufgrund ihrer gleichen Ladung nicht überkompensieren. Sie kann die Abstoßung nur stark reduzieren.

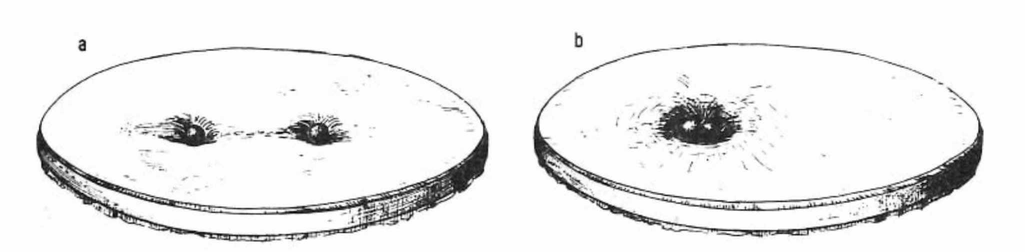



Abb. 15. Zur Anziehung von Kugeln auf einer elastischen Membran.
Die Konfiguration a ist instabil und geht in b über.

1 Wegen der Oberflächenspannung erfordert es Energie, eine Flüssigkeitsoberfläche aus der Gleichgewichtskonfiguration zu deformieren.

daß die Energie dieses ganzen Systems (Membran mit zwei Kügelchen) abgesenkt werden kann, wenn die beiden Kügelchen in einer einzigen Mulde liegen. Sie werden beide tiefer einsinken (Abb. 15b), was einer Abnahme der potentiellen Energie im Schwerefeld und damit der Gesamtenergie entspricht[1]. Wir haben also über die elastische Membran zwischen den Kügelchen eine Wechselwirkung, die zu einem gebundenen Zustand führt, d.h. zu einem Zustand, bei dem die Kügelchen im Ortsraum möglichst nahe beisammen sind.

Das Modell veranschaulicht uns, daß über elastische Verformungen eine anziehende Wechselwirkung realisiert werden kann. Das ist aber auch schon alles. Unsere Elektronen im Metall haben beachtliche Geschwindigkeiten. Sie polarisieren das Gitter nicht statisch. Man könnte vermuten, daß vielmehr bei der Bewegung durch das Gitter längs des Weges eine Polarisation auftritt, die ganz entscheidend davon abhängen würde, wie rasch das Gitter einer polarisierenden Wirkung durch das Elektron folgen kann. Es sollte auf die Zeiten ankommen, mit denen das Gitter der Rumpfatome irgendwelche Verrückungen vornehmen kann. Das heißt aber bei einem elastischen System, daß es auf die Eigenfrequenzen ankommt. Mit dieser sehr pauschalen Einfügung eines dynamischen Elementes haben wir einen wesentlichen Fortschritt erzielt. Wir verstehen nun schon, wenigstens qualitativ, daß die Stärke der Polarisation und damit der Wechselwirkung bei sonst gleichen Bedingungen von der Eigenfrequenz des Gitters und damit von der Masse der Rumpfatome abhängen kann. Schwere Isotope schwingen etwas langsamer, haben also kleinere Frequenzen des Gitters. Sie können der polarisierenden Wirkung nur langsamer folgen als leichtere Isotope, d.h. die Polarisation wird geringer bleiben. Damit erwarten wir, daß die Wechselwirkung schwächer und die Temperatur kleiner wird, bei der der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt. Die Übergangstemperatur sinkt mit wachsender Isotopenmasse. Das entspricht dem experimentellen Befund (s. Abschn. 3.1). Es muß aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese zuletzt angestellten Überlegungen rein heuristischer Natur sind und quantitative Folgerungen nicht erlauben. Erst eine quantenmechanische Betrachtung kann uns Aufschluß darüber geben, welche Frequenzen des Gitters für diese Wechselwirkung maßgebend sind.

Wir haben nun zwar dynamische Elemente in unsere Wechselwirkung über die Polarisation des Gitters eingefügt, haben aber die Vorstellung aus der statischen Betrachtung übernommen, wonach eine Polarisation durch ein Elektron zu einer Energieabsenkung für ein zweites führen kann. Um unser dynamisches Modell noch etwas weiter zu führen, können wir uns vorstellen, daß das zweite Elektron in der Polarisationsspur des ersten fliegt und dabei seine Energie abgesenkt wird, weil es das Gitter schon in einem polarisierten Zustand vorfindet.

Nun haben wir grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Die beiden Elektronen können mit dem gleichen Impuls fliegen. Wir hätten dann ein Gebilde, das wir uns bequem als ein Teilchen, nämlich ein Elektronenpaar vorstellen könnten. Dieses Paar hätte allerdings einen Gesamtimpuls, nämlich den doppelten Impuls eines einzelnen Elektrons. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß die Elektronen entgegengesetzten Impuls haben. Das eine

---

1 Diese Energie muß natürlich abgeführt werden. Der neue Gleichgewichtszustand wird über eine Oszillation der Membran eingenommen, bei der die Differenz der mechanischen Energie von Anfangs- und Endzustand durch Reibungseffekte in Wärme umgewandelt wird.

kann dabei auch in der Polarisationsspur des anderen fliegen. Nun wird aber die Vorstellung eines neuen Teilchens, eines Elektronenpaares, schwieriger. Wenn wir aber nur etwas abstrahieren, so stellen wir fest, daß im ersten Fall die Einzelelektronen durch die Forderung, gleichen Impuls zu haben, also durch $\vec{p}_1 = \vec{p}_2$, korreliert waren. Eine ebenso eindeutige Korrelation stellt die Forderung $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$ dar. Wir sind also voll berechtigt, auch *diese* streng korrelierten Elektronen ein Paar zu nennen. Dieses Elektronenpaar hat den Gesamtimpuls null. Solche Paare nennt man „Cooper-Paare", weil Cooper [17] als erster zeigen konnte, daß eine derartige Korrelation zu einer Absenkung der Gesamtenergie führt. Wenn wir auch noch den Eigendrehimpuls der Elektronen berücksichtigen, was für das statistische Verhalten des neuen Teilchens wichtig ist, so besteht ein Cooper-Paar aus zwei Elektronen mit entgegengesetzten, gleich großen Impulsen und entgegengesetzten Eigendrehimpulsen[1].

$$\text{Cooper-Paar: } \left\{ \vec{p}_{\uparrow}\,,\ -\vec{p}_{\downarrow} \right\}$$

Die Korrelation zu Cooper-Paaren wird durch die Polarisation des positiven Gitters energetisch günstig.

Da die Möglichkeit einer Paarkorrelation die entscheidende Grundlage für die atomistische Theorie der Supraleitung und damit für ein Verständnis des supraleitenden Zustandes ist, soll noch eine wesentlich andere, allgemeinere Betrachtung behandelt werden. Wir können die Bildung von Elektronenpaaren in einem Gitter mit dem sehr allgemeinen Formalismus der sog. Austauschwechselwirkung verstehen.

Es ist eine Trivialität, daß Systeme, die irgendwelche Größen austauschen, in einer Wechselwirkung stehen. Diese Aussage gilt allgemein. Bei der Austauschwechselwirkung der Quantenmechanik geht es nun darum, daß der Austausch zu einer Anziehung zwischen zwei physikalischen Systemen führen kann. Zwei Teilchen z.B. können durch den Austausch eines dritten Teilchens eine Anziehung erfahren, die zu einem Zustand führt, in dem die beiden Teilchen aneinander gebunden sind.

Eine Abstoßung aufgrund eines Teilchenaustausches können wir sehr leicht klassisch verstehen. Zwei Personen, die zwischen sich einen Ball hin- und herwerfen, erfahren eine solche Abstoßung. Das ist unmittelbar einsichtig und kann leicht dadurch geprüft werden, daß man die Personen auf leicht laufende Wagen stellt, die sich längs der Verbindungslinie der Personen bewegen können. Beim Hin- und Herwerfen des Balles werden die Wagen auseinander rollen, wobei diese abstoßende Wechselwirkung allein durch den Austausch des Balles und den damit verbundenen Impulsaustausch zustande kommt.

Wir wollen nicht versuchen, ein ebenso einfaches Modell für eine anziehende Wechselwirkung zu konstruieren. Wir wollen vielmehr zwei Beispiele aus der modernen Physik besprechen, die so durchsichtig und geläufig sind, daß auch eine nur qualitative Überlegung einige Überzeugungskraft haben dürfte.

Wir wissen, daß zwei Wasserstoffatome ein Wasserstoffmolekül bilden und daß dieses Molekül recht fest gebunden ist. Es bedarf einer Energie von $26 \cdot 10^4$ Ws/mol (62,5

---

1 Den Eigendrehimpuls eines elementaren Teilchens, wie des Elektrons, nennt man auch den Spin. Die Elektronen eines Cooper-Paares haben also entgegengesetzten Spin.

kcal/mol), um diese Bindung aufzubrechen, d.h. 2 Gramm $H_2$ zu dissoziieren. Wie können wir diese feste Bindung der an sich doch neutralen H-Atome in einem $H_2$-Molekül verstehen? Um das Prinzip klar zu machen, betrachten wir ein etwas einfacheres System, nämlich ein $H_2^+$, ein einfach positiv geladenes $H_2$-Molekül. Dieses Molekül besteht aus zwei Wasserstoffkernen, zwei Protonen, und einem Elektron. In Abb. 16a und b sind

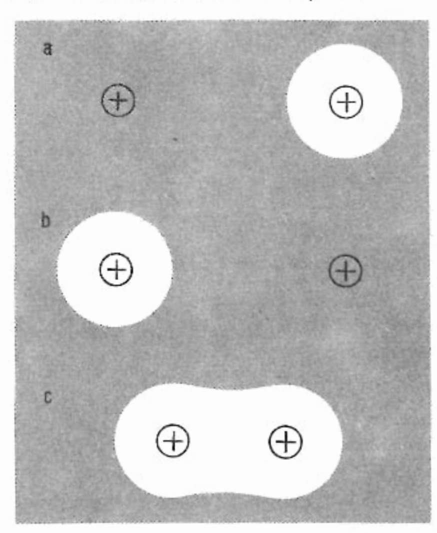



Abb. 16. Zur Bindungsenergie eines $H_2^+$- Moleküls. Die Größenverhältnisse sind nicht maßgerecht.

die beiden möglichen Zustände dieses Systems bei großer Entfernung der beiden Protonen gezeichnet. Das Elektron sitzt bei einem der beiden Protonen. Bringen wir nun die Protonen näher zusammen, so kann, wie uns die Quantenmechanik lehrt, das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von einem Proton zum anderen „hüpfen", in unserer Terminologie „ausgetauscht werden". Die Wahrscheinlichkeit für den Austausch wächst stark mit kleiner werdendem Abstand. Das Elektron gehört dann den beiden Protonen in gleicher Weise an, wie dies in Abb. 16c angedeutet ist. Die entscheidende Aussage der Quantenmechanik zu diesem Problem ist nun, daß durch diesen Austausch die Gesamtenergie des Systems abgesenkt werden kann. Das bedeutet aber, daß kleinere Abstände R energetisch günstiger sind. Die beiden Protonen werden durch das gemeinsame Elektron gebunden. Der Gleichgewichtsabstand ergibt sich aus der Forderung, daß die anziehende Kraft durch den Elektronenaustausch gerade gleich ist der abstoßenden Kraft der beiden positiven Protonen.

Die Energieabsenkung aufgrund des Elektronenaustausches kann man besonders einfach einsehen, wenn man ein sehr fundamentales Prinzip der modernen Physik, die Unschärferelation zu Hilfe nimmt. Dieses Prinzip besagt, daß für ein Teilchen die beiden Größen Impuls und Ort nicht beide gleichzeitig scharf bestimmt sein können. Wir können keine genauere Festlegung der beiden Größen haben, als durch die Beziehung gegeben wird:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \hbar \qquad (2\text{–}1)$$

Das heißt aber für unser System, daß wir die Impulsverschmierung $\Delta p_x$ verringern können, wenn wir dem Elektron erlauben, bei beiden Protonen zu sein, weil wir dadurch sei-

ne Ortsunschärfe $\Delta x$ vergrößern. Damit wird aber auch die Energieverschmierung kleiner, d.h. aber, die Energie des Elektrons wird abgesenkt [18].

Wenn diese Absenkung der Energie größer ist als die Anhebung aufgrund der Coulomb-Abstoßung der beiden positiven Protonen, erhalten wir eine Nettoanziehung. Wir sehen, daß es sich bei der Bindung des $H_2$-Moleküls um einen typisch quantenmechanischen Effekt handelt. Die dargelegten Überlegungen bilden die Grundlage für das Verständnis der chemischen Bindung.

Auf gleiche Weise kann man die Kernkräfte erklären, die Kräfte also, die in den Atomkernen die Protonen und Neutronen, die Nukleonen, zusammenhalten. Yukawa[1] schlug in den 30er Jahren vor, die Kernkräfte als Austauschkräfte zu verstehen. Dabei mußte er ein Teilchen als Austauschteilchen fordern, das einige hundert Elektronenmassen haben sollte. Dieses Teilchen, das sog. $\pi$-Meson, wurde später auch als reelles Teilchen entdeckt. Die Anziehung zwischen den Nukleonen kann also im Rahmen der Quantenmechanik als Austauschwechselwirkung verstanden werden, wobei $\pi$-Mesonen ausgetauscht werden.

Mit ganz ähnlichen Überlegungen können wir nun auch die anziehende Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen in einem Metall verstehen. In dem Metall können ganz neue Teilchen ausgetauscht werden, nämlich die sog. Phononen. Die Phononen sind nichts anderes als elementare Schwingungsformen des Gitters. Haben wir irgendeinen komplizierten Schwingungsvorgang des Gitters, so können wir diesen in harmonische Wellen zerlegen. Diese Zerlegung entspricht der Fourier-Zerlegung[2]. Die harmonischen Wellen haben nun für einen makroskopischen Körper eine wohldefinierte Energie. Sie haben außerdem bestimmte Wellenlängen und damit wegen $|\vec{p}| = h/\lambda$ bestimmte Impulse. Wir können sie demnach als Teilchen auffassen und nennen sie Phononen oder Schallquanten.

Ein Elektron im Gitter kann also mit einem anderen Elektron dadurch wechselwirken, daß es mit diesem Schallquanten, Phononen, austauscht. Man spricht von einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung via Phononen. Die Austauschphononen nennt man virtuell, weil sie nur während des Übergangs von einem Elektron zum andern existieren, nicht aber die Möglichkeit haben, als reelle Phononen von den Elektronen weg in das Gitter zu laufen[3].

Diese Wechselwirkung wird schematisch in Abb. 17 dargestellt. Sie kann unter gewissen Bedingungen, die in Supraleitern vorliegen, so stark sein, daß sie die Abstoßung der Elektronen aufgrund der elektrostatischen Kräfte[4] überwiegt. Dann können wir die besprochene Paarkorrelation erhalten.

---

1 Hideki Yukawa, japan. Physiker, geb. 23.1.1907, Nobelpreis 1949.

2 Im allgemeinen versteht man unter der Fourier-Zerlegung eines Schwingungsvorganges eine Zerlegung in stationäre Eigenschwingungen des Körpers. Diese stationären Eigenschwingungen erhalten wir bei unserer Zerlegung in harmonische Wellen durch die Überlagerung von je 2 Wellen mit gleich großem, aber entgegengesetzt gerichtetem Impuls als „Stehende Wellen".

3 Werden von einem Elektron reelle Phononen erzeugt, so haben wir einen Prozeß, der elektrischen Widerstand erzeugt, weil durch ihn aus dem System der Elektronen Energie an das Gitter übertragen werden kann (s. Abschn. 1.1).

4 Man muß beachten, daß die elektrostatische Abstoßung durch die positiven Ladungen der Rumpfatome sehr stark abgeschirmt wird.

Die mittleren Abstände, über die diese Paarkorrelation wirksam ist, liegen für reine Supraleiter zwischen 1000 Å und 10000 Å[1]. Man nennt diese Länge die Kohärenzlänge $\xi_{Co}$ des Cooper-Paars.

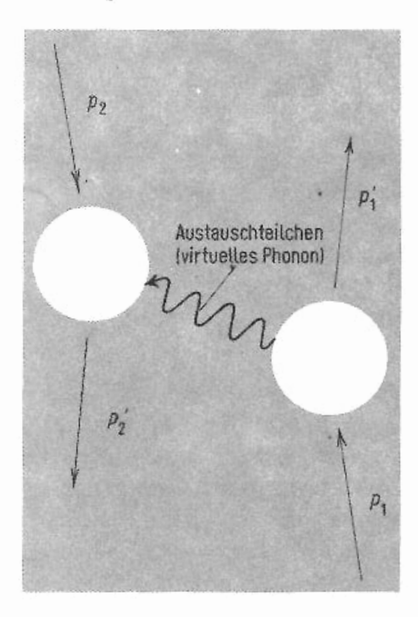



Abb. 17.
Zur Elektronen-Elektron-Wechselwirkung via Phononen.

Man kann diese Kohärenzlänge $\xi_{Co}$ auch als die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares deuten und sehr vereinfachend sagen: Ein Cooper-Paar hat in einem reinen Supraleiter eine mittlere Ausdehnung von $10^3$ bis $10^4$ Å. Diese Ausdehnung ist groß gegen den mittleren Abstand von zwei Leitungselektronen, der bei einigen Å liegt. Die Cooper-Paare überlappen sehr stark. Im Bereich eines Paares liegen $10^6$ bis $10^7$ andere Elektronen, die ihrerseits zu Paaren korreliert sind. Man wird intuitiv vermuten, daß eine Gesamtheit von Teilchen, die sich so stark durchdringen, besondere Eigenschaften hat. Davon soll im nächsten Abschnitt die Rede sein.

## 2.2. Die makroskopische Besetzung des Grundzustandes und die Energielücke

Wir haben die Möglichkeit einer Paarbildung unter den Leitungselektronen eines Metalls sehr ausführlich diskutiert. Damit wollten wir uns an die Existenz solcher Paare im supraleitenden Zustand gewöhnen. Die außerordentlichen Eigenschaften eines Supraleiters können wir aber erst verstehen, wenn wir die Gesamtheit der Cooper-Paare betrachten.

---

[1] Die Wechselwirkung über den Austausch von Phononen ist so schwach, daß sie die Elektronen eines Cooper-Paares nicht schärfer als auf etwa $10^{-4}$ cm lokalisieren kann. Eine schärfere Lokalisierung würde aufgrund der Unschärferelation eine kinetische Energie der Elektronen ergeben, die größer ist als die Bindungsenergie des Paares. Natürlich kommen diese anschaulichen Beschreibungen schnell in Schwierigkeiten. Man wird hier z.B. fragen können, ob nicht die hohe Fermi-Geschwindigkeit die ganze Paarkorrelation zerstört. Die Antwort lautet „nein", ohne daß wir versuchen, dies zu begründen. Hier wird einfach das Teilchenbild überstrapaziert.

Diese Paare sind nämlich keineswegs unabhängig. Im Gegenteil, sie sind besonders starr korreliert. Wir müssen nämlich aus vielen experimentellen Erfahrungen fordern, daß alle Cooper-Paare sich im gleichen Quantenzustand befinden. Erst diese *makroskopische Besetzung eines einzigen* quantenmechanischen Zustandes ergibt die merkwürdigen Eigenschaften eines Supraleiters.

Was bedeutet es nun, wenn wir fordern, daß sich alle Cooper-Paare im gleichen Zustand befinden sollen? Es bedeutet, daß alle Paare in allen physikalischen Größen übereinstimmen. Betrachten wir z.B. den Impuls der Paare. Der Gesamtimpuls eines Cooper-Paares $\{+\vec{p}_{\uparrow}, -\vec{p}_{\downarrow}\}$ ohne äußere Einflüsse ist null. Dies gilt für jedes Paar; unsere Forderung ist durch die angegebene Korrelation automatisch erfüllt und scheint zunächst nichts Neues zu besagen. Dies wird jedoch sofort anders, wenn wir unsere Gesamtheit von Cooper-Paaren in ein elektrisches Feld bringen, etwa durch Anlegen einer Spannung an den Supraleiter. Die Cooper-Paare werden durch das elektrische Feld beschleunigt, sie erhalten einen Impuls. Auch dieser Impuls muß für alle Paare exakt gleich sein. Unsere Forderung verbietet also, daß ein Cooper-Paar allein durch Wechselwirkung mit dem Gitter Impuls austauscht. Dieses Paar würde dann in einen anderen Zustand übergehen, und gerade das haben wir ausgeschlossen. Um ein Cooper-Paas aus der Gesamtheit aller Cooper-Paare herauszunehmen, müssen wir es aufbrechen, d.h. zerstören. Dazu benötigen wir aber eine bestimmte Energie, nämlich die Bindungsenergie der Paarkorrelation. Wenn diese Energie nicht zur Verfügung gestellt wird, können unsere Cooper-Paare nicht mit dem Gitter wechselwirken.

Dies bedeutet aber nichts anderes als die Existenz eines widerstandslosen Ladungstransportes durch das Gitter. Wir haben diese Möglichkeit erreicht durch die Forderung, daß alle Cooper-Paare im gleichen Zustand sein müssen und diesen Zustand nur unter Brechung der Paarkorrelation verlassen können. Es wird hier sehr deutlich, daß der widerstandsfreie Ladungstransport, eine der charakteristischen Eigenschaften der Supraleitung, durch die Stabilität eines quantenmechanischen Zustandes bedingt ist.

Diese Stabilität ist natürlich nicht unbegrenzt. Steigern wir den gemeinsamen Impuls der Cooper-Paare, so werden wir einen kritischen Wert dann erreichen, wenn die aus dem elektrischen Feld aufgenommene kinetische Energie eines Paares gleich ist seiner Bindungsenergie. Bei weiterer Steigerung des Impulses und damit der kinetischen Energie kann das Paar aufbrechen. Damit setzt oberhalb eines kritischen Impulses die Wechselwirkung mit dem übrigen Metall wieder ein. Die Existenz eines kritischen Impulses für das System der Cooper-Paare ist gleichbedeutend mit der Existenz einer kritischen Stromdichte für den Supraleiter. Die kritischen Größen und die Stabilität des supraleitenden Zustandes werden wir bei der Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften eines Supraleiters im einzelnen kennenlernen. Unser Bild vom supraleitenden Zustand hat uns zwanglos zu der Existenz solcher kritischen Größen geführt.

Nun haben wir in Abschn. 1.1 gelernt, daß Elektronen als Teilchen mit halbzahligem Spin der sog. Fermi-Statistik gehorchen. Solche Teilchen können, das hat uns alle Erfahrung gelehrt, jeden in allen Bestimmungsstücken festgelegten Zustand nur einmal besetzen. Hier reden wir aber davon, daß ein Zustand von sehr vielen Teilchen, die aus Elektronen bestehen, besetzt wird. Wir müssen uns fragen, wie das möglich ist. Die Antwort lautet einfach: „Wir haben es nicht mehr mit Elektronen zu tun, sondern mit neuen Teilchen, den Cooper-Paaren.“ Für das statistische Verhalten ist nun der Gesamtspin der Cooper-

Paare verantwortlich. Er ist null und damit nicht halbzahlig. Teilchen mit ganzzahligem Spin gehorchen der sog. Bose-Einstein-Statistik[1]. Für sie gilt das Pauli-Verbot nicht. Solche Teilchen – man nennt sie Bosonen – können nun einen Zustand beliebig oft besetzen. Ja, die Statistik sagt sogar aus, daß im Gegensatz zum Pauli-Verbot gemäß einer Art „Anti-Pauli-Prinzip" die Tendenz, einen Zustand zu besetzen, umso größer wird, je höher die Besetzung des betreffenden Zustandes schon ist. Das heißt in anderen Worten: Haben wir schon sehr viele Bosonen in einem Zustand, so gehen weitere Teilchen besonders gerne in diesen Zustand. Dieses Verhalten kann dazu führen, daß eine „Kondensation" in einen Zustand stattfindet[2]. Der Zustand wird erst von einigen Teilchen besetzt, dadurch wird die Tendenz für andere, in den gleichen Zustand überzugehen, erhöht, was wiederum die Besetzungstendenz erhöht usf. Die Korrelation zu Elektronenpaaren ist also die grundsätzliche Voraussetzung dafür, daß unsere Elektronen, nun als Elektronenpaare, *einen* Zustand makroskopisch besetzen können.

Als quantenmechanische Teilchen müssen wir den Cooper-Paaren, wenn sie einen Impuls $\vec{P}$ haben, eine Teilchen-Welle zuordnen mit der Wellenlänge $\lambda = h/|\vec{P}|$. Die oben besprochene Forderung gleicher Impulse für alle Cooper-Paare ist gleichbedeutend mit der Forderung gleicher Wellenlänge für alle Cooper-Paar-Wellen. Natürlich müssen wir auch gleiche Energie, d.h. für die Teilchen-Wellen gleiche Frequenz, für alle Cooper-Paare fordern. Das ist unmittelbar evident, wenn wir behaupten, daß alle Cooper-Paare *einen* Quantenzustand besetzen.

Durch die strenge Korrelation der Cooper-Paare wird auch eine Größe festgelegt, die im allgemeinen weniger geläufig ist als Impuls und Energie, nämlich die Phase. Eine klassische Welle besitzt eine wohldefinierte Phase. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 18 für zwei sinus-

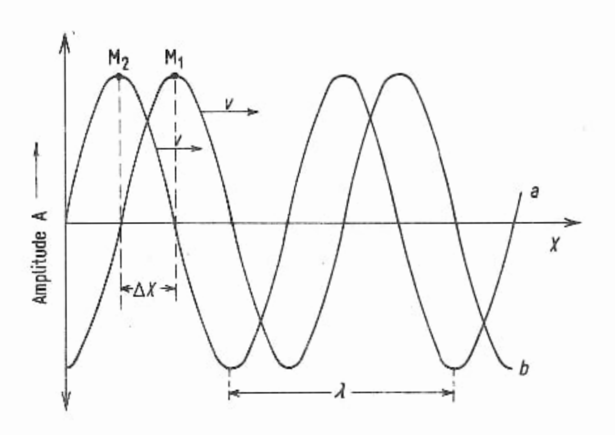



Abb. 18. Sinusförmige Wellen mit der Phasendifferenz $\pi/2$

$$A(x, t) = A_0 \sin\left(2\pi \frac{x - vt}{\lambda}\right)$$

---

1 N. S. Bose, geb. 1.1.1894.

2 Die Bezeichnung Kondensation trifft den Sachverhalt insofern, als auch bei der Bildung von Flüssigkeitstropfen in einem übersättigten Dampf die Anlagerung weiterer Moleküle an den Tropfen mit wachsender Tropfengröße zunimmt. Die Analogie darf aber nicht überfordert werden. Die aufgrund der Statistik erfolgende „Kondensation" in einen Zustand hat völlig andere Ursachen als die Kondensation eines Flüssigkeitstropfens.

förmige Wellen dargestellt, die nur von *einer* Ortskoordinate[1] abhängen. Beide Wellen stimmen in Wellenlänge und Maximalamplitude überein. Sie sollen beide in der $+x$-Richtung mit einheitlicher Geschwindigkeit laufen. Damit ist auch die Frequenz für beide Wellen gleich. Sie unterscheiden sich nur in der Phase. Die Abb. 18 gibt ein Momentbild der beiden Wellen. Die Phasendifferenz drückt sich dabei durch die Verschiebung der Wellenzüge längs der $x$-Achse aus. Markieren wir zwei identische Wellenamplituden, z.B. 2 benachbarte Maxima, so wird das Maximum $M_2$ der Welle 2 um eine Zeit $\Delta t = \Delta x/v$ später am Ort $x + \Delta x$ eintreffen als das Maximum $M_1$ der Welle 1. Wir messen die Phasendifferenz in Bruchteilen von $2\pi$, weil eine volle Periode gerade bei einer Variation des Arguments um $2\pi$ durchlaufen wird. Die beiden Wellen in Abb. 18 haben demnach eine Phasendifferenz von $\pi/2$[2]. Die Bedeutung der Phase bei allen Interferenzerscheinungen, d.h. bei allen Überlagerungen von Wellen, ist wohlbekannt.

Die Quantenmechanik sagt nun aus, daß die Phase einer quantenmechanischen Welle, die einem Zustand entspricht, umso genauer angegeben werden kann, je größer die Besetzung dieses Zustandes ist. Wenn wir also sehr viele Cooper-Paare im gleichen Zustand haben, so können wir diesen Zustand durch eine klassische Welle mit wohldefinierter Phase beschreiben[3]. Wir können für die Gesamtheit der Cooper-Paare *eine* Wellenfunktion $\Psi$ angeben. Das Quadrat der Amplitude dieser Wellenfunktion gibt uns die Cooper-Paar-Dichte $n_s/2$. Da ein Cooper-Paar aus zwei Elektronen besteht, bedeutet $n_s$ die Dichte der „supraleitenden Elektronen". Die Tatsache, daß wir die Gesamtheit der Cooper-Paare durch *eine* Wellenfunktion beschreiben können, wird oft auch als Phasenkohärenz oder starre Phasenkorrelation bezeichnet. Diese Eigenschaft der Gesamtheit der Cooper-Paare kommt in der Quantisierung des magnetischen Flusses (s. Abschn. 3.2) und in den Josephson-Effekten (s. Abschn. 3.4) besonders deutlich zum Ausdruck.

Das bisher entworfene Bild vom supraleitenden Zustand können wir wie folgt zusammenfassen: Im supraleitenden Zustand haben wir einen Bruchteil der Leitungselektronen in Cooper-Paaren korreliert. Diese Paare besetzen *einen* Quantenzustand. Ihre Gesamtheit kann durch *eine* Wellenfunktion beschrieben werden, deren Quadrat proportional zur Dichte $n_s$ der „supraleitenden Elektronen" ist. Wir fügen hier noch hinzu, daß diese Dichte $n_s$ unterhalb von $T_c$ mit abnehmender Temperatur stetig von null auf einen bestimmten Wert bei $T = 0$ ansteigt. Man nennt die „supraleitenden Elektronen" auch die „Suprakomponente" des Elektronensystems.

---

1 Man nennt solche Wellen ebene Wellen, weil die geometrischen Orte gleicher Amplitude Ebenen senkrecht zur Laufrichtung sind.

2 Natürlich können wir den in Abb. 18 dargestellten Wellen alle Phasendifferenzen $\pi/2 + n\,2\pi$ zuordnen, je nachdem, welche Maxima wir als Bezugspunkte benützen.

3 Man kann diesen Sachverhalt auch dadurch ausdrücken, daß man sagt: Die Gesamtheit der Cooper-Paare bildet ein Feld. Diese Aussage wird klar, wenn wir z.B. eine elektromagnetische Welle betrachten. Die Abstrahlung einer elektromagnetischen Welle von einem Radiosender wird allgemein im Bild eines zeitlich und räumlich veränderlichen elektrischen Feldes dargestellt. Im Bild der elektromagnetischen Quanten müssen wir sagen, daß sehr viele Quanten im gleichen Zustand abgestrahlt werden. Dann können wir diese Quanten durch eine klassische Welle beschreiben. Dies entspricht gerade dem allgemein üblichen Feldbild.

Zum Schluß dieser allgemeinen Behandlung des supraleitenden Zustandes wollen wir noch eine Betrachtungsweise erläutern, die besonders bei Fragen des Energieaustausches mit dem Elektronensystem im supraleitenden Zustand von großem Wert ist. Dieser Energieaustausch kann im supraleitenden Zustand nur in zweierlei Weise vor sich gehen. Einmal können Cooper-Paare aufgebrochen werden, und zum anderen können ungepaarte Elektronen Energie aufnehmen bzw. abgeben[1]). Für beide Prozesse ist es wichtig zu wissen, welche Zustände den ungepaarten Elektronen im Supraleiter zur Verfügung stehen. Die Elektronen können wegen des Pauli-Verbotes nur Übergänge in freie Zustände machen. Sowohl das Aufbrechen von Cooper-Paaren als auch die Aufnahme bzw. Abgabe von Energie im System der ungepaarten Elektronen wird von der Mannigfaltigkeit der freien Zustände für Elektronen abhängen.

Die Frage ist nun, wie diese Zustandsmannigfaltigkeit für die ungepaarten, die „normalleitenden" Elektronen im supraleitenden Zustand aussieht. Man wird vermuten, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die zur Paarkorrelation führt, auch die quantenmechanischen Zustände der ungepaarten Elektronen verändert. Dies ist in der Tat der Fall und wird deutlich, wenn wir die Zustandsdichte der Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie betrachten. Die Zustandsdichte ist die Anzahl $\Delta z(E)$ der Zustände pro Energieintervall $\Delta E$ und pro Mol eines Metalls[2]). Diese Zustandsdichte hängt in komplizierter Weise von der Gitterstruktur eines Stoffes ab.

Wir wollen hier den Einfluß der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die Zustandsdichte im supraleitenden Zustand an dem einfachen Modell freier Elektronen in einem Kasten betrachten, also ohne die speziellen Komplikationen des periodischen Potentials der Atomrümpfe, das zu einer Bandstruktur (s. Abschn. 1.1) führt.

Für freie Elektronen sind alle drei Raumrichtungen gleichberechtigt. Die kinetische Energie eines Elektrons wird gegeben durch:

$$E_{\text{Kin}} = \frac{1}{2m}(p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2) \qquad (2\text{–}2)$$

Die Flächen konstanter Energie sind Kugeln im Impulsraum mit den Koordinaten $p_x, p_y$ und $p_z$. Wir haben jetzt nach der Zahl der Zustände zu fragen, die in einer Kugelschale mit der Dicke $\Delta E$ bei der Energie $E$ liegen. Diese Zahl ist proportional zum Volumen einer entsprechenden Kugelschale im Impulsraum (Abb. 19). Es gilt:

$$\Delta Z(|\vec{p}|) \propto \vec{p}^{\,2}\,\Delta|\vec{p}| \qquad (2\text{–}3)$$

Gehen wir vom Betrag des Impulses $|\vec{p}|$ zur Energie als Variable über, so erhalten wir wegen $E \propto \vec{p}^{\,2}$

---

[1] Die kinetische Energie, die einer Bewegung der Gesamtheit der Cooper-Paare entspricht, betrachten wir hier nicht, da sie nur über das Aufbrechen von Cooper-Paaren auf das übrige Metall übertragen werden kann.

[2] Ebenso wie auf ein Mol könnte man die Zustandsdichte auf ein Atom oder auf 1 $cm^3$ des Metalls beziehen.

$$\Delta Z\,(E) \propto \sqrt{E}\;\Delta E \tag{2–4}$$

und für die Zustandsdichte

$$N(E) = \Delta Z(E)/\Delta E \propto \sqrt{E} \tag{2–5}$$

Das betrachtete Volumen des Metalls geht in die Proportionalitätskonstante ein. In Abb. 20 ist diese Zustandsdichte $N(E)$ dargestellt. Die Besetzung der Zustände erhalten wir nun, indem wir die Zustandsdichte mit der Fermi-Funktion $F(E)$ (s. Gl. (1–3)) multiplizieren[1] (dick ausgezogene Kurve in Abb. 20).

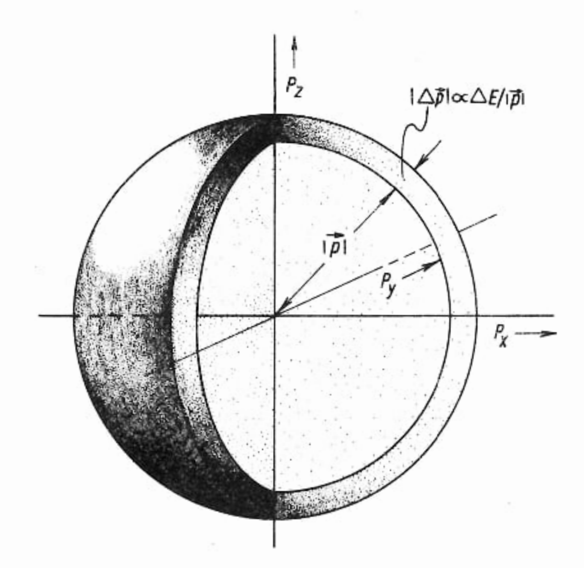



Abb. 19. Zur Zustandsdichte freier Elektronen.
Im Impulsraum ist für freie Teilchen die Zustandsdichte überall gleich. Daher ist die Zahl der Zustände in einem bestimmten Volumen dieses Impulsraumes proportional zu diesem Volumen.

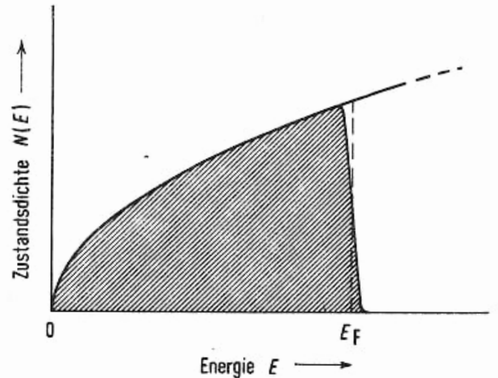



Abb. 20. Zustandsdichte freier Elektronen.
Besetzung der Zustände schraffiert. Die Verschmierung an der Fermi-Kante ist zur deutlicheren Darstellung übertrieben. Die dargestellte Besetzung würde etwa 1 000 K entsprechen. $E_F$ = 5 eV.

[1] Die Fermi-Energie $E_F$ ergibt sich aus der Forderung:

$$n = \int_0^\infty N(E) \cdot F(E)\,dE$$

d.h. die schraffierte Fläche muß gleich der Gesamtzahl n der Elektronen sein.

Für unsere Überlegungen benötigen wir nur eine Umgebung um die Fermi-Energie von ungefähr $10^{-2}$ eV, weil die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nur diese Größenordnung besitzt. In diesem schmalen Bereich können wir die Zustandsdichte $N(E)$ mit guter Näherung als konstant ansehen.

Nun können wir den Einfluß der zur Paarkorrelation führenden Wechselwirkung in diesem Bild der Zustandsdichte für die ungepaarten Elektronen darstellen. Die Wechselwirkung über die Phononen führt dazu, daß um die Fermi-Energie ein sehr schmaler Energiebereich (einige $10^{-3}$ eV) für die Elektronen verboten wird, es entsteht eine „Energielücke", ein „gap". Die Zustände, die im normalleitenden Zustand in dieser Energielücke liegen, sind durch die Wechselwirkung auf die Ränder zusammengeschoben. Die Gestalt der in der Zustandsdichte auftretenden Maxima hängt von der gewählten Näherung der Theorie ab[1]. In Abb. 21 ist der Verlauf dargestellt, wie er von der BCS-Theorie geliefert wird. Die Energielücke ist eine Funktion der Temperatur. Sie geht für $T \to T_c$ gegen null. Die Kurven *1*

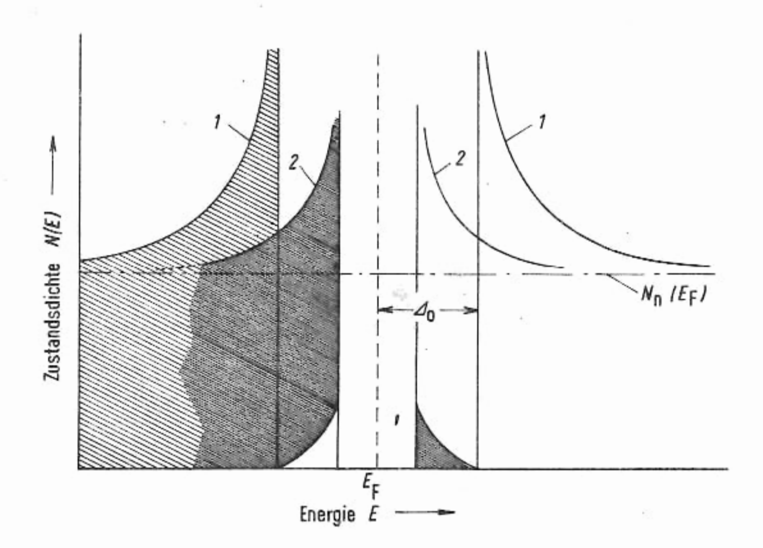



Abb. 21. Zustandsdichte für ungepaarte Elektronen im supraleitenden Zustand entsprechend der BCS-Theorie.

Kurve *1*: $T = 0$
Kurve *2*: $0 < T < T_c$

Die besetzten Zustände sind durch die Schraffur gekennzeichnet.
$\Delta_0$ = halbe Energielücke bei $T = 0$ K, z.B. für Sn: $\Delta_0 = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ eV.

---

1 In der BCS-Theorie wird der Verlauf gegeben durch:

$$N_s(E) = N_n(E) \cdot |E|/\sqrt{E^2 - \Delta^2}$$

Dabei sind $N_s(E)$ und $N_n(E)$ die Zustandsdichten im supra- bzw. im normalleitenden Zustand. Die Energie $E$ wird von der Fermi-Kante gemessen, und $\Delta$ ist die halbe Breite der Energielücke.

und *2* zeigen die BCS-Zustandsdichte für $T = 0$ und für $0 < T < T_c$. Die Besetzung dieser Einelektronenzustände ist durch die Schraffur angedeutet. Für $T > 0$ finden wir Elektronen mit thermischen Energien, die größer sind als $2\,\Delta$, d.h. wir haben eine gewisse Besetzung der Zustände oberhalb $E_F + \Delta$.

Was können wir nun dieser Darstellung entnehmen? Zunächst einmal können wir jetzt verstehen, daß die Energieunterschiede von normalleitendem und supraleitendem Zustand so überraschend gering sind, anders ausgedrückt, daß die Umwandlungswärme so klein ist. Es wird nur ein sehr kleiner Teil der Leitungselektronen durch die Wechselwirkung energetisch verändert, nämlich nur der Teil, der sich in der Normalleitung in Zuständen innerhalb der Energielücke befindet. Da die Energielücke nur einige $10^{-3}$ eV breit ist bei einer Fermi-Energie von einigen eV, sind dies nur etwa $10^{-3}$ aller Leitungselektronen. Damit konnte eine Frage beantwortet werden, die lange Zeit große Schwierigkeiten für ein Verständnis bereitet hat (s. Abschn. 2.1).

Weiterhin gibt uns dieses Bild Aussagen über den möglichen Energieaustausch mit diesem System. Betrachten wir dazu die Kurve *1*. Alle Elektronen sitzen in den Zuständen unterhalb von $E_F$. Um in diesem System eine „Anregung" zu machen, d.h. einzelnen Elektronen Energie zuzuführen, ist ein Energiebetrag $2\,\Delta$ erforderlich. So zeigt sich in der Zustandsdichte für die Normalkomponente die Bindungsenergie der Cooper-Paare. Wir können für diesen Typ eines Supraleiters[1] ein Cooper-Paar nur mit einer Mindestenergie von $2\,\Delta$ aufbrechen.

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß in Abb. 21 die Zustandsdichte für Einzelelektronen dargestellt ist. In dieser Darstellung können die Cooper-Paare nicht sinnvoll eingezeichnet werden. Wir können in diesem Bild aber eine Reihe weiterer Beobachtungen sehr einfach verstehen. Nur ein Beispiel sei schon hier erwähnt. Wenn wir einen Supraleiter mit elektromagnetischen Wellen bestrahlen, so wird eine starke Absorption der Strahlung erst dann einsetzen, wenn gilt:

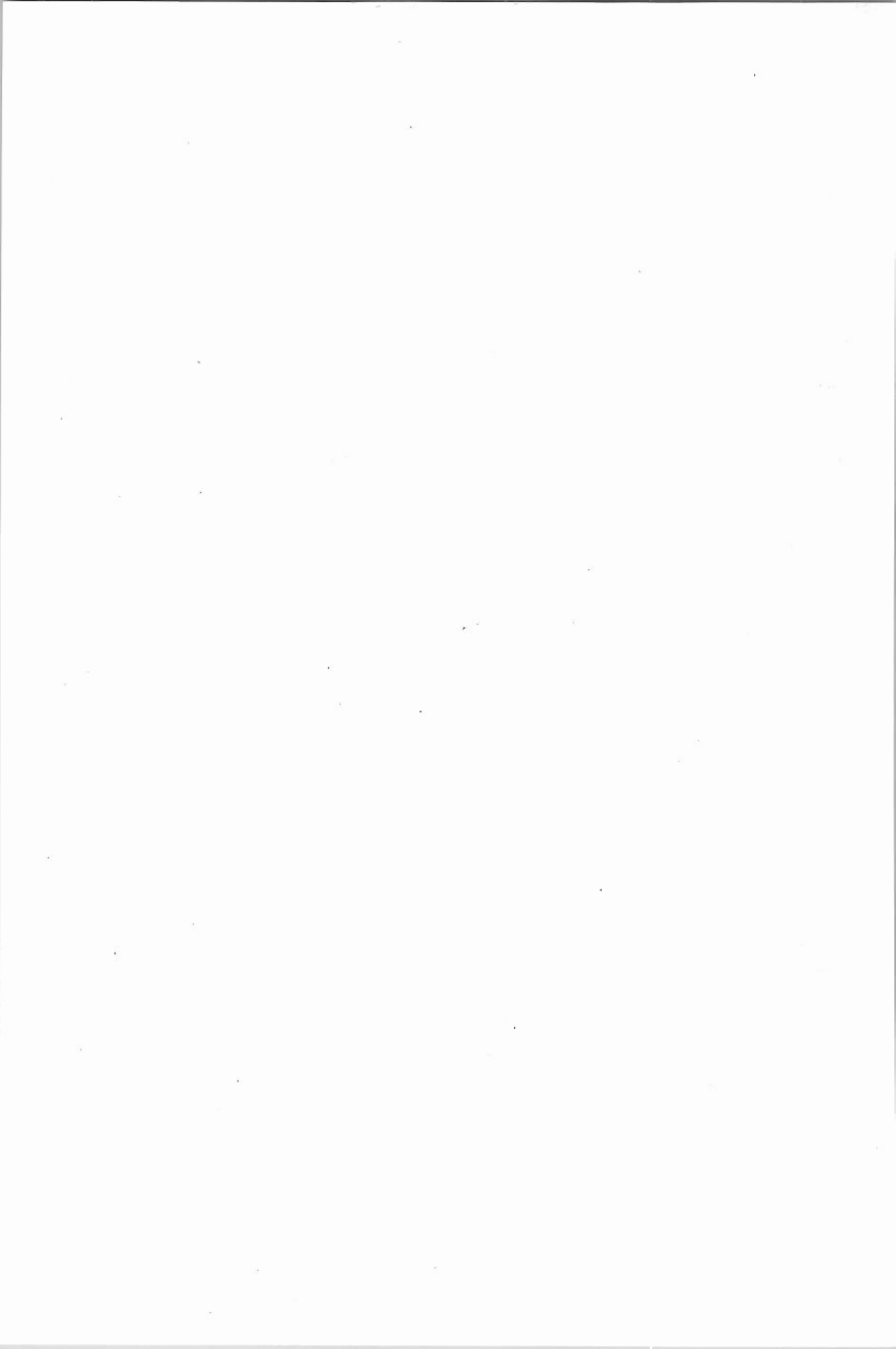
$$h\nu \geqq 2\,\Delta \tag{2–6}$$

Durch Absorptionsmessungen wurde die Existenz einer Energielücke erstmalig experimentell bestätigt. In Abschn. 3.3 werden wir die Energielücke und ihre Ausmessung genauer behandeln.

Die Existenz einer Energielücke in der Zustandsdichte der Einzelelektronen wurde in den ersten Jahren nach der Entdeckung der BCS-Theorie für das wesentliche Merkmal des supraleitenden Zustandes gehalten. Wir kennen heute auch Supraleitung ohne Energielücke (gap-less superconductivity). Wesentlich für die Existenz eines supraleitenden Zustandes ist die Existenz von Cooper-Paaren. Unter bestimmten Bedingungen, z.B. in Supraleitern mit paramagnetischen Verunreinigungen, können solche Cooper-Paare existieren, ohne daß eine Energielücke in der Zustandsdichte der Einzelelektronen vorliegt (s. Abschn. 8.3).

---

[1] In den Supraleitern ohne Energielücke werden wir einen supraleitenden Zustand kennenlernen, bei dem keine Energielücke im Anregungsspektrum besteht. Das bedeutet nicht, daß die Bindungsenergie der Cooper-Paare null wird.



## Kapitel 3. Experimente zur unmittelbaren Bestätigung der Grundvorstellungen über den supraleitenden Zustand

Wir haben in den vorangegangenen Abschnitten ein Bild des supraleitenden Zustandes entworfen, wie es von der BCS-Theorie, der so überaus erfolgreichen atomistischen Theorie der Supraleitung, gegeben wird. Grundsätzlich stellt natürlich die Fülle aller Beobachtungen, die durch die Theorie quantitativ oder auch nur qualitativ erklärt werden können, die volle Rechtfertigung für die wesentlichen Vorstellungen dar. Unter diesen Beobachtungen gibt es nun einige, die besonders unmittelbar einzelne charakteristische Eigenschaften des supraleitenden Zustandes erkennen lassen. Sie sollen in den folgenden Abschnitten behandelt werden, um einerseits unser Vertrauen in die doch etwas komplizierten Vorstellungen über den supraleitenden Zustand zu stärken und um andererseits diese Vorstellungen anhand konkreter Experimente zu vertiefen.

Einige der experimentellen Fakten, wie etwa das Verhalten der spezifischen Wärme oder der Isotopeneffekt, waren schon vor der Entwicklung der BCS-Theorie bekannt. Andere Experimente, wie etwa Messungen des Tunneleffektes und der Josephson-Effekte, sind erst durch die atomistische Theorie stimuliert worden. Die Flußquantisierung stellt eine Besonderheit insofern dar, als sie von F. London[1] schon lange vor der BCS-Theorie vermutet wurde [19], experimentell jedoch erst nach der Entwicklung dieser Theorie beobachtet worden ist und in ihrem quantitativen Ergebnis einen besonders überzeugenden Beweis für die BCS-Theorie lieferte.

### 3.1. Der Isotopeneffekt

Die Frage, ob die Kernmasse einen Einfluß auf die Supraleitung hat, ob – anders ausgedrückt – die Supraleitung von dem Gitter der Rumpfatome abhängt oder nur auf das System der Elektronen beschränkt ist, wurde schon 1922 von Onnes [20] untersucht. Ihm standen damals nur die in der Natur vorkommenden Bleisorten ( $\langle m \rangle = 206$ Uranblei und $\langle m \rangle = 207{,}2$ natürliches Blei) zur Verfügung. Mit seiner Nachweisgenauigkeit konnte er keinen Unterschied der Übergangstemperaturen finden. Auch spätere Versuche mit Bleiproben (E. Justi 1941) [21] zeigten keinen Einfluß der Atommasse auf $T_c$.

Erst die moderne Kernphysik gestattet es, in den Kernreaktoren Isotope mit größerem Massenunterschied in genügender Konzentration herzustellen. So wurde 1950 fast gleichzeitig von Maxwell [22] einerseits und Reynolds, Serin, Wright und Nesbitt [23] andererseits bei Quecksilber eine Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Kernmasse festgestellt. In Tab. 3 sind einige Ergebnisse aufgeführt.

Wir haben schon erwähnt, daß diese Ergebnisse für die Entwicklung der Supraleitung deshalb so ausschlaggebend waren, weil sie gerade zur rechten Zeit kamen, um die Idee der Elektron-Phonon-Wechselwirkung so hervorragend zu bestätigen. Schon die ersten mehr

---

[1] Von den Brüdern Fritz und Heinz London wurde in den 30er Jahren eine sehr erfolgreiche phänomenologische Theorie der Supraleitung entwickelt. F. London: „Une conception nouvelle de la supraconductibilité", Paris, Hermann u. Cie., 1937.

qualitativen Überlegungen von Fröhlich bzw. Bardeen ließen erwarten, daß die Übergangstemperatur $T_c$ umgekehrt proportional zur Wurzel der Atommasse sein sollte: $T_c \propto m^{-1/2}$.

Tab. 3. Isotopeneffekt für Quecksilber*.

| mittleres Atomgewicht | 199,7 | 200,7 | 202,0 | 203,4 |
|---|---|---|---|---|
| Übergangstemperatur $T_c$ in K | 4,161 | 4,150 | 4,143 | 4,126 |

* Ergebnisse von Reynolds u.a., Phys. Rev. *78*, 487 (1950).

Diese Abhängigkeit ist auch in der erst 7 Jahre später erschienenen BCS-Theorie geblieben. Die BCS-Theorie gibt uns einen Ausdruck der folgenden Form für die Übergangstemperatur:

$$T_c = 1{,}13 \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)\, V^\star}\right) \qquad (3\text{–}1)$$

$\hbar$ = Plancksche Konstante/2 $\pi$; $\omega_D$ = Debye-Frequenz; $k_B$ = Boltzmann-Konstante; $N(E_F)$ = Zustandsdichte der Elektronen bei der Fermi-Energie; $V^\star$ = Konstante, die die Elektron-Phonon-Wechselwirkung charakterisiert.

In der ersten Formulierung der BCS-Theorie wird der die Wechselwirkung kennzeichnende Parameter $V^\star$ als konstant angenommen. Eine Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Isotopenmasse kommt dabei allein über die Debye-Frequenz $\omega_D$ zustande. Betrachten wir weiter diese Debye-Frequenz als die Frequenz der Atomrümpfe und nehmen für sie eine harmonische Schwingung an, so wird[1]:

$$\omega_D \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

Damit wird auch:

$$T_c \propto m^{-1/2} \qquad m = \text{Atommasse} \qquad (3\text{–}2)$$

Diese Abhängigkeit ist für eine ganze Reihe von Supraleitern sehr gut erfüllt. In Abb. 22 sind die Ergebnisse für Zinn dargestellt. Zinn ist deshalb besonders günstig, weil es eine relativ große Variation der Kernmasse, nämlich von $(m) = 113$ bis $(m) = 123$ erlaubt. In Abb. 22 sind die Ergebnisse verschiedener Laboratorien eingetragen [24]. Die gestrichelte Gerade entspricht dem Exponenten $-1/2$ in der Beziehung (3–2). Die Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischer Erwartung ist sehr gut.

[1] Die Frequenz der harmonischen Schwingung wird gegeben durch $\omega = \sqrt{D/M}$, wobei $D$ die Kraftkonstante im linearen Kraftgesetz $K = D \cdot x$ ($K$ = Kraft, $x$ = Auslenkung) ist. Diese Kraftkonstante hängt von der Bindung der Atome im Metall ab und sollte bei einer Variation der Isotopenmasse nicht geändert werden.

Das ist aus heutiger Sicht beinahe etwas überraschend, da die zu Gl. (3–1) führende Theorie sehr starke Vereinfachungen macht. Die Übereinstimmung zeigt uns, daß diese Vereinfachungen offenbar für eine größere Zahl von Supraleitern gerechtfertigt sind.

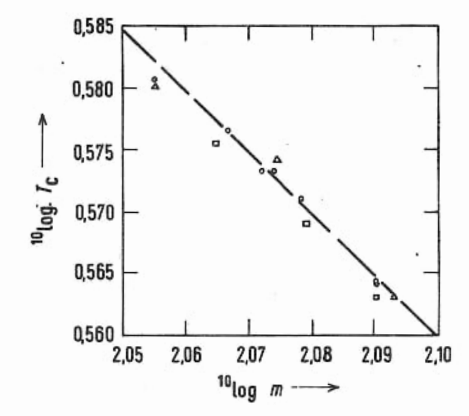



Abb. 22. Isotopeneffekt für Zinn.
○ Maxwell; □ Lock, Pippard und Shoenberg; △ Serin, Reynolds und Lohman (nach [24]).

In Tab. 4 sind die Ergebnisse solcher Messungen des Isotopeneffektes für einige Supraleiter zusammengestellt. Während die Nichtübergangsmetalle recht gut den erwarteten Exponenten $\beta = 1/2$ besitzen, weichen die Übergangsmetalle doch sehr erheblich von diesem Wert ab. Trotz der beachtlichen Schwierigkeiten[1], die diese Experimente bieten, kann die Abweichung als gesichert gelten. Für Uran wird nach vorliegenden Messungen sogar ein Wert $\beta = -2{,}2$, also ein Isotopeneffekt mit umgekehrtem Vorzeichen, angegeben [25]. Wir müssen uns fragen, wie diese Abweichungen erklärt werden können. Man könnte daran denken, daß bei Substanzen wie Ru, für die keine Änderung von $T_c$ mit der Isotopenmasse beobachtet wird, nicht die Elektron-Phonon-Wechselwirkung für die Supraleitung verantwortlich ist, sondern irgendeine andere, z.B. in der Bandstruktur begründete Wechselwirkung. Solche Vermutungen sind mehrfach ausgesprochen worden.

Tab. 4. Isotopeneffekt für verschiedene Supraleiter.

| Element | Hg | Sn | Pb | Cd | Tl | Mo | Os | Ru |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Isotopen-exponent $\beta$* | 0,50 | 0,47 | 0,48 | 0,5 | 0,5 | 0,33 | 0,2 | 0,0 |

* $\beta$ wird aus den Experimenten durch Anpassung an die Beziehung $T_c \propto m^{-\beta}$ erhalten. Die angegebenen Werte sind dem Buch „Superconductivity" von R.D. Parks, Marcel Dekker Inc., New York 1969, Seite 126, entnommen.

[1] Bei den kleinen Änderungen von $T_c$ ist es nicht ganz einfach, die Experimente mit der erforderlichen Genauigkeit durchzuführen. Man ist gezwungen, die $T_c$-Messungen an verschiedenen Proben zu machen. Dabei muß verlangt werden, daß alle anderen Einflüsse auf $T_c$, wie etwa innere Verspannungen, Verunreinigungen und Gitterfehler, die alle $T_c$ verändern können, für alle Proben genügend gleich gehalten werden, um den Einfluß der Isotopenmasse allein zu beobachten.

Andererseits wird man angesichts der großen Erfolge der BCS-Theorie versuchen, eine Erklärung im Rahmen dieser Theorie zu finden. Das ist durchaus möglich, wenn man den die Wechselwirkung charakterisierenden Parameter $V^*$ in Gl. (3–1) etwas näher analysiert. Dieser Wechselwirkungsparameter ergibt sich im wesentlichen aus der Differenz der *anziehenden* Elektron-Phonon-Wechselwirkung und der *abstoßenden* Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Führt man diese beiden Wechselwirkungen explizit in die Theorie ein, was im Zuge der Entwicklung dieser Theorie möglich wurde, so erhält man für $T_c$ die verbesserte, aber auch kompliziertere Formel [26]:

$$T_c \propto \omega_D \cdot \exp\left(-\frac{\lambda^* + 1}{\lambda^* - \mu^* (1 + \langle\omega\rangle/\omega_D \cdot \lambda)}\right) \tag{3–3}$$

Hier wird die Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch $\lambda^*$ und die Coulomb-Wechselwirkung durch $\mu^*$ charakterisiert. $\langle\omega\rangle$ ist ein bestimmter Mittelwert über alle Frequenzen des Gitters[1].

Wir wollen diese Formel hier nicht näher untersuchen. Entscheidend ist, daß bei einer solchen verbesserten Analyse die Gitterfrequenzen auch, wie zu erwarten ist, explizit in den Exponenten eingehen. Damit kann je nach der Größe von $\lambda^*$ und $\mu^*$ der Einfluß des Faktors $\omega_D$ auf $T_c$ (s. Gl. (3–3)) mehr oder weniger verändert werden. Abweichungen der Größe $\beta$ in $T_c \propto m^{-\beta}$ vom Wert 1/2, ja sogar ein vollständiges Fehlen jeder $m$-Abhängigkeit von $T_c$, kann deshalb nicht als ein Beweis gegen die Bedeutung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesen Supraleitern angeführt werden. Andererseits können wir aber zur Zeit auch noch nicht mit Sicherheit sagen, ob die für eine Erklärung der anomalen Isotopeneffekte erforderlichen Annahmen über $\lambda^*$ und $\mu^*$ wirklich gerechtfertigt sind. Hier stoßen wir auf die gleiche Grenze wie in Abschn. 1.2. Wir haben heute noch nicht genügend quantitative Einsicht in die Zusammenhänge zwischen der Supraleitung und den übrigen Metallparametern[2].

Der Isotopeneffekt zeigt uns aber ganz unmittelbar den Einfluß der Gitterschwingungen und bestätigt durch seine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie zumindest für viele Supraleiter die entscheidende Bedeutung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Hier hat der Fortschritt der Kernphysik, der uns die Erzeugung neuer Isotope im Kernreaktor ermöglichte, ganz wesentlich auf die Entwicklung der Supraleitung gewirkt. Dies ist eines der im Zusammenhang mit der Supraleitung zahlreichen Beispiele dafür, wie ganz verschiedene physikalische Gebiete sich in ihrem Fortschritt gegenseitig beeinflussen.

### 3.2. Die Flußquantisierung

Wir gehen aus von dem in Abb. 5 (s. Abschn. 1.1) dargestellten Experiment. Durch einen Induktionsvorgang haben wir in einem supraleitenden Ring einen Dauerstrom angeworfen.

---

1 Einen gewissen Eindruck von der Größenordnung dieser Parameter vermitteln die folgenden Angaben. $\lambda^*$ variiert zwischen 0 und ca. 2, wobei für große $\lambda^*$ die Näherungen zweifelhaft werden. $\mu^*$ liegt im Bereich von etwa 0,1 bis 0,2 und $\langle\omega\rangle/\omega_D$ ist etwa 0,6.

2 Von B.T. Matthias [27] wird eine andere Deutung dieser von 0,5 abweichenden Exponenten gegeben.

Nach allen Erfahrungen ist dieser Dauerstrom konstant, solange der Ring supraleitend bleibt. Das System „Ring mit Strom“ ist *stabil*, es befindet sich in einem festen, zeitlich konstanten Zustand. Wir können den Ring in andere Zustände bringen, indem wir bei anderen Magnetfeldern unter die Übergangstemperatur abkühlen. Dann werden beim Wegnehmen des Magnetfeldes andere Dauerströme angeworfen. In dieser Mannigfaltigkeit von Zuständen ist der energetisch tiefste der ohne jeden Dauerstrom.

Von unseren Erfahrungen mit makroskopischen Systemen würden wir nun erwarten, daß wir bei Induktionsvorgängen durch geeignete Wahl des Magnetfeldes jeden beliebigen Dauerstrom anwerfen können. Andererseits sind wir von der quantenmechanischen Behandlung physikalischer Systeme gewohnt, daß die zeitlich unveränderlichen, d.h. die stationären Zustände durch Quantenbedingungen festgelegt sind. Im Bohrschen Atommodell z.B. sind die stationären Elektronenzustände durch eine Quantenbedingung für den Drehimpuls ausgezeichnet. Es sind nur Zustände erlaubt, in denen der Drehimpuls des Elektrons ganze Vielfache von $\hbar$ annimmt[1].

Danach müssen wir vermuten, daß auch unser supraleitender Ring mit Dauerstrom nur *diskrete* Zustände annehmen kann, die durch irgendwelche Quantenbedingungen festgelegt sind. Die Quantenstufen können sehr klein sein. Dadurch kann bei makroskopischen Systemen eine praktisch kontinuierliche Variation der beobachteten Größen, hier des Stroms bzw. seines Magnetfeldes, möglich sein.

Diese Vermutung wurde klar von F. London [19] ausgesprochen. Er kam zu dem Schluß, daß der magnetische Fluß[2] durch einen supraleitenden Ring nur in Vielfachen eines „Flußquants $\Phi_0^L$“ auftreten könnte. Dabei ist $\Phi_0^L$ gegeben durch:

$$\Phi_0^L = \frac{h}{e} \cong 4 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{G \cdot cm^2} \tag{3–4}$$

$$(1\ \mathrm{G} = 1\ \text{Gauß}^{3)} = 10^{-4}\ \mathrm{Vs/m^2})$$

F. London kam zu dieser Größe des Flußquants, weil er, wie wir später sehen werden, davon ausging, daß einzelne Elektronen den Suprastrom tragen. Unsere heutige Vorstellung vom supraleitenden Zustand dagegen sagt aus, daß Elektronenpaare, die sog. Cooper-Paare, die neuen Teilchen sind, die das Verhalten des supraleitenden Zustandes bestimmen. Wir müssen also nach den Überlegungen von F. London erwarten, daß das elementare Flußquant um den Faktor 2 kleiner ist, da der Suprastrom von Teilchen mit der Ladung 2e getragen wird. Das Flußquant sollte also sein:

---

[1] Der Drehimpuls $\vec{L}$ eines Teilchens der Masse $m$ auf einer Kreisbahn mit dem Radius $r$ wird gegeben durch:

$$\vec{L} = m r^2 \vec{\omega}\ . \qquad \vec{\omega} = \text{Winkelgeschwindigkeit der Kreisbahn.}$$

[2] Genau genommen ist nicht der magnetische Fluß durch den Ring die gequantelte Größe, sondern das sog. Fluxoid. In das Fluxoid geht, wie wir noch sehen werden, auch der Suprastrom ein.

[3] Karl Friedrich Gauß, deutscher Mathematiker, Physiker und Astronom, 30.4.1777 – 23.2.1855.

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \cong 2 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{G} \cdot \mathrm{cm}^2 \tag{3–5}$$

Diese Aussage des BCS-Theorie wurde nun durch Experimente glänzend bestätigt.

1961 wurden von zwei Gruppen – Doll und Näbauer [28] in München und Deaver und Faibank [29] in Stanford – Messungen zur Flußquantisierung publiziert, die ein Flußquant der Größe $\Phi_0 = h/2e$ ergaben. Diese hervorragenden Experimente bestätigten nicht nur eindrucksvoll die Existenz von Cooper-Paaren im supraleitenden Zustand, sondern hatten auch in der Folge großen Einfluß auf die Entwicklung der Supraleitung. Das Flußquant wird uns immer wieder begegnen.

Wegen ihrer besonderen Bedeutung und nicht zuletzt als Musterbeispiele hervorragender Experimentierkunst sollen diese Versuche genauer beschrieben werden.

Es galt zu testen, ob tatsächlich in einem supraleitenden Ring der magnetische Fluß nur in diskreten Werten $n \cdot \Phi_0$ auftreten kann ($n = 1, 2, 3, \ldots$). Dazu mußten mit verschiedenen Magnetfeldern Dauerströme in supraleitenden Ringen angeworfen und der von ihnen erzeugte magnetische Fluß so genau bestimmt werden, daß eine Auflösung der einzelnen Quantenstufen möglich war. Wegen der Kleinheit des Flußquants sind diese Experimente äußerst schwierig. Um eine große relative Änderung des Flusses in verschiedenen Zuständen zu erhalten, muß man versuchen, Zustände mit möglichst wenig Flußquanten, also Zustände mit 0, 1, 2, . . . Flußquanten zu erzeugen. Dazu ist es erforderlich, recht kleine supraleitende Ringe zu verwenden, da sonst die erforderlichen Felder zur Erzeugung des Dauerstromes zu klein werden. Wir nennen diese Felder „Einfrierfelder", da der Fluß, den sie durch die Öffnung des Ringes erzeugen, bei Eintritt der Supraleitung „eingefroren" wird. Für eine Öffnung von nur 1 mm$^2$ wird ein Flußquant schon durch ein Feld von $10^{-5}$ G erzeugt.

Von beiden Gruppen wurden deshalb sehr kleine Proben in der Form dünner Röhrchen mit einem Durchmesser von nur ca. 10 $\mu$m ($10^{-3}$ cm) verwendet. Bei diesem Durchmesser ist zur Erzeugung eines Flußquants $\Phi_0 = h/2e \cong 2 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{G} \cdot \mathrm{cm}^2$ ein Feld von $\Phi_0/\pi r^2 =$ 0,25 G erforderlich. Solche Felder kann man bei sorgfältiger Abschirmung der Störfelder, z.B. des Erdfeldes, experimentell beherrschen.

Doll und Näbauer verwendeten Bleizylinder, die auf Quarzstäbchen aufgedampft waren (Abb. 23). In diesen Bleizylindern wird ein Dauerstrom in der bekannten Weise durch Abkühlen in dem zur Zylinderachse parallelen Einfrierfeld $B_e$ und Abschalten dieses Feldes nach Eintritt der Supraleitung bei $T < T_c$ erzeugt. Der Dauerstrom macht nun den Bleizylinder zu einem Magneten. Die Größe des eingefrorenen Flusses kann im Prinzip aus dem Drehmoment bestimmt werden, das ein Meßfeld $B_M$, senkrecht zur Zylinderachse gerichtet, auf die Probe ausübt. Dazu hängt die Probe an einem Quarzfaden. Der Ausschlag kann über einen Spiegel mit einem Lichtzeiger abgelesen werden. Die erreichbaren Drehmomente waren jedoch so klein, daß eine statische Bestimmung selbst bei sehr dünnen Quarzfäden aussichtslos erschien. Doll und Näbauer überwanden diese Schwierigkeit mit einer äußerst eleganten Meßmethode, die man als Autoresonanzmethode bezeichnen kann.

Sie verwendeten das kleine Drehmoment, das von dem Meßfeld auf den Bleizylinder ausgeübt wird, zur Anregung einer Torsionsschwingung des Systems. Im Resonanzfall werden die Amplituden genügend groß, um sie bequem zu registrieren. Die Resonanzampli-

tude ist proportional zum erregenden Drehmoment, das bestimmt werden soll. Für die Anregung muß das Meßfeld $B_M$ mit der Frequenz der Schwingung umgepolt werden. Um sicher zu sein, daß die Anregung stets exakt mit der Resonanzfrequenz erfolgt, wurde die Umpolung von dem schwingenden System selbst über den Lichtzeiger und eine Photozelle gesteuert.

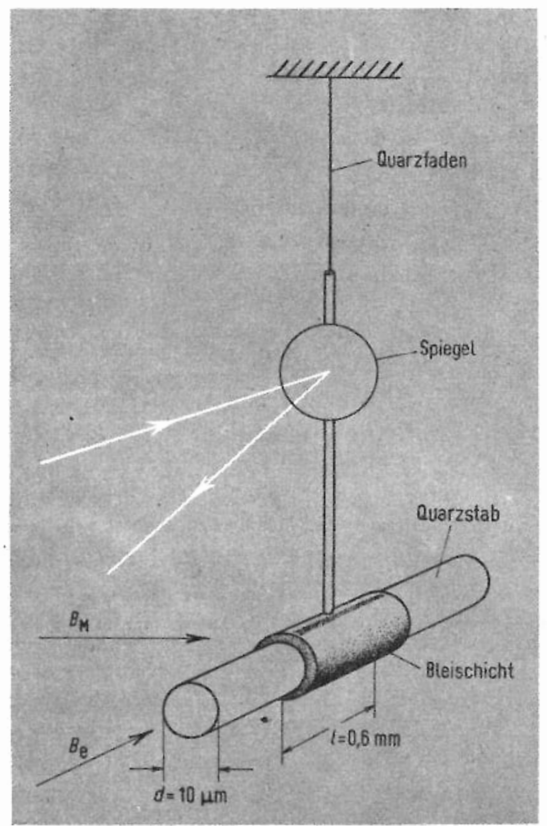



Abb. 23. Schematische Darstellung der Probe von Doll und Näbauer (nach [28]). Das Quarzstäbchen mit dem kleinen Bleizylinder, der durch die aufgedampfte Schicht gebildet wird, schwingt in flüssigem Helium.

In der Abb. 24 sind Ergebnisse von Doll und Näbauer wiedergegeben. Als Ordinate ist die Resonanzamplitude dividiert durch das Meßfeld, also eine Größe, die dem gesuchten Drehmoment proportional ist, aufgetragen. Die Abszisse gibt das jeweilige Einfrierfeld. Würde nun der Fluß in dem supraleitenden Bleizylinder kontinuierlich variabel sein, so sollte auch die beobachtete Resonanzamplitude proportional zum Einfrierfeld variieren (gestrichelte Gerade in Abb. 24). Das Experiment zeigt deutlich ein anderes Verhalten. Bis zu einem Einfrierfeld von ca. 0,1 G wird überhaupt kein Fluß eingefroren. Der supraleitende Bleizylinder nimmt den tiefsten Zustand mit $n = 0$ ein. Erst bei Einfrierfeldern größer als 0,1 G wird ein Zustand mit eingefrorenem Fluß erzeugt. Er ist für alle Einfrierfelder zwischen 0,1 und ca. 0,3 G der gleiche. Die Resonanzamplitude ist in diesem Bereich konstant. Der aus dieser Amplitude und der Apparatekonstanten berechnete Fluß entspricht etwa einem Flußquant $\Phi_0 = h/2e$. Für größere Einfrierfelder werden weitere Quantenstufen beobachtet.

Dieses Experiment zeigt eindeutig, daß der magnetische Fluß durch einen supraleitenden Ring nur diskrete Werte annehmen kann. Das quantitative Ergebnis stellt eine hervorragende Bestätigung der Existenz von Cooper-Paaren dar.

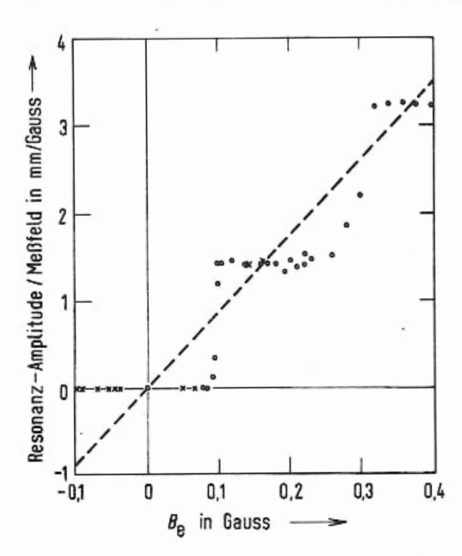



Abb. 24. Ergebnisse von Doll und Näbauer zur Flußquantisierung in einem Pb-Zylinder (nach [28]).

Auch die Ergebnisse von Deaver und Fairbank – Abb. 25 gibt ein Beispiel – zeigten die Quantisierung des Magnetflusses durch einen supraleitenden Hohlzylinder und ergaben für das elementare Flußquant $\Phi_0 = h/2e$. Dabei verwendeten Deaver und Fairbank eine völlig andere Meßmethode für den eingefrorenen Fluß. Sie bewegten den supraleitenden Zylinder[1] mit einer Frequenz von 100 Hz um 1 mm in seiner Längsrichtung hin und her. Da-

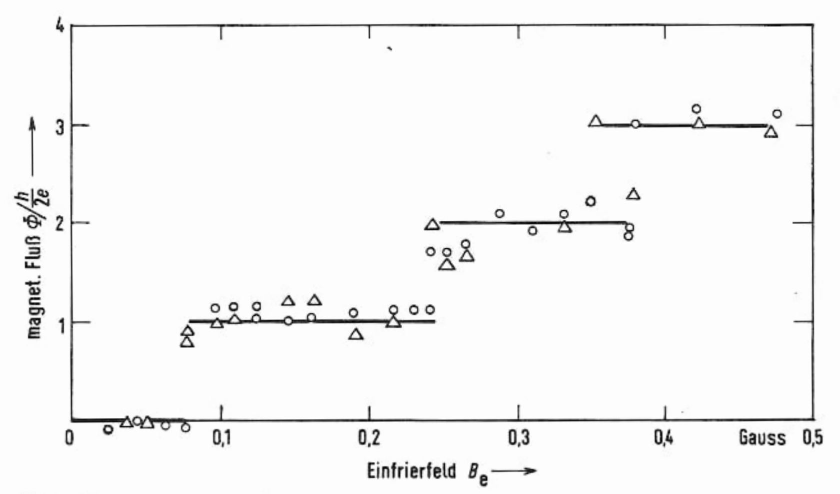



Abb. 25. Ergebnisse von Deaver und Fairbank zur Flußquantisierung in einem Sn-Zylinder (nach [29]).

[1] Es wurden Zinnröhrchen mit ca. 0,9 mm Länge, einem inneren Durchmesser von 13 $\mu$m und einer Wandstärke von 1,5 $\mu$m verwendet.

durch wurde in zwei kleinen, die Enden des Röhrchens umfassenden Meßspulen eine Induktionsspannung erzeugt, die, genügend verstärkt, gemessen werden konnte. In der Abb. 25 ist der Fluß durch das Röhrchen in Vielfachen des elementaren Flusses $\Phi_0$ über dem Einfrierfeld aufgetragen. Deutlich sind auch hier die Zustände mit 0, 1 und 2 Flußquanten zu erkennen.

Wie erwähnt, hat F. London [19] schon 1950 die Quantisierung des magnetischen Flusses durch einen supraleitenden Ring aufgrund theoretischer Überlegungen vorausgesagt. Die Quantenmechanik liefert uns diese Flußquantisierung, wenn wir von der zweifellos sinnvollen Annahme ausgehen, daß ein supraleitender Ring mit Dauerstrom ein System darstellt, das sich in einem Quantenzustand befindet. Dann muß eine Quantenbedingung für den Umlauf der einzelnen, den Dauerstrom tragenden Teilchen, der Cooper-Paare, der folgenden Form gelten:

$$\vec{p}_C \, d\vec{s} = nh \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (3\text{–}6)$$

Der Impuls der Cooper-Paare $p_C$, über einen Umlauf integriert, muß gerade ein ganzes Vielfaches von $h$ sein. Diese Bedingung ist identisch mit der Quantenbedingung des Bohrschen Atommodells[1].

Nun müssen wir diese Quantenbedingung für die einzelnen Cooper-Paare mit dem magnetischen Fluß durch den supraleitenden Ring verbinden. Dies geschieht über eine allgemeine Regel der Quantenmechanik für die Beschreibung von geladenen Teilchen in einem Magnetfeld. Die Regel besagt, daß man bei solchen Bewegungen zwei impulsartige Größen unterscheiden muß, nämlich einmal den sog. kanonischen Impuls $\vec{p}$, der z.B. die Wellenlänge der Materiewelle $\lambda = h/|\vec{p}|$ bestimmt und damit in die Quantenbedingung eingeht, und zum anderen die Größe $m \cdot \vec{v}$, die wir den kinetischen Impuls oder auch nur den $m \cdot \vec{v}$-Impuls nennen wollen. Der $m \cdot \vec{v}$-Impuls bestimmt z.B. die kinetische Energie des Teilchens $E_{\text{kin}} = (m \cdot \vec{v})^2/2m$[2].

Die Regeln der Quantenmechanik können auch für ein Teilchen im Magnetfeld dann aufrecht erhalten bleiben, wenn wir berücksichtigen, daß $\vec{p}$ und $m \cdot \vec{v}$ in folgender Weise zusammenhängen:

$$\vec{p} = m_q \cdot \vec{v} + q\vec{A} \qquad (3\text{–}7)$$

$m_q$ und $q$ sind Masse und Ladung des Teilchens. $\vec{A}$ ist das sog. Vektorpotential.

---

1 Man kann diese Bedingung auch im Wellenbild interpretieren. Sie besagt dann, daß die Wellen bei einem Umlauf gerade in sich übergehen müssen, daß also gelten muß: $2\pi r = n\lambda$. Mit $\lambda = h/|\vec{p}|$ gibt dies im Spezialfall der Kreisbahn $2\pi r \cdot |\vec{p}| = nh$, was der etwas allgemeineren Bedingung $\oint \vec{p}\, d\vec{s} = nh$ entspricht.

2 Die Notwendigkeit einer solchen Unterscheidung wird zumindest plausibel, wenn man bedenkt, daß ein Magnetfeld auf ein bewegtes geladenes Teilchen eine Kraft ausübt, die stets senkrecht auf $\vec{v}$ steht und deshalb nur die Richtung von $\vec{v}$, nicht aber den Betrag ändert. Das Magnetfeld ändert damit zwar den Impuls, nicht aber die Energie des Teilchens. Deshalb muß in den Energie-Impuls-Zusammenhang das Magnetfeld eingehen. Die Form von Gl. (3–7) können wir mit solchen Argumenten nicht finden.

$\vec{A}$ ist mit dem Magnetfeld $\vec{B}$ in folgender Weise verknüpft[1]:

$$\text{rot}\ \vec{A} = \vec{B} \tag{3-8}$$

Mit dieser Vorschrift für die Behandlung geladener Teilchen im Magnetfeld und der Quantenbedingung s. Gl. (3–6) erhalten wir

$$n\,h = \oint m_q\, \vec{v}_s\, d\vec{s} + q \oint \vec{A}\, d\vec{s} \tag{3-9}$$

Die Integrationen sind wie bei der Quantenbedingung in Gl. (3–6) längs eines geschlossenen Weges um die Ringöffnung zu erstrecken.

Wir können nun die Geschwindigkeit $\vec{v}_s$ der Teilchen mit der Stromdichte im Ring verknüpfen. Es gilt:

$$\vec{j}_s = n_q \cdot q \cdot \vec{v}_s \tag{3-10}$$

$n_q$ ist die Dichte der Teilchen mit der Ladung $q$, $\vec{v}_s$ ihre Geschwindigkeit. Der Index s in $\vec{v}_s$ deutet an, daß es sich um supraleitende Teilchen handelt. Wir erhalten dann aus Gl. (3–9):

$$n \cdot h = q \left[ \oint \frac{m_q}{n_q \cdot q^2}\, \vec{j}_s\, d\vec{s} + \oint \vec{A}\, d\vec{s} \right] \tag{3-11}$$

und mit rot $\vec{A} = \vec{B}$ wird[2]:

$$\oint \vec{A}\, d\vec{s} = \iint_F \text{rot}\ \vec{A}\, d\vec{F} = \iint_F \vec{B}\, d\vec{F} = \Phi_F \tag{3-12}$$

Wir erhalten damit eine Quantenbedingung der Form:

$$\frac{n\,h}{q} = \oint \frac{m_q}{n_q \cdot q^2}\, \vec{j}_s\, d\vec{s} + \Phi_F \tag{3-13}$$

Die Größe der rechten Seite nennt man das „Fluxoid"[3].

---

1 rot $\vec{A}$ ist ein Vektor, dessen Komponenten $(\text{rot}\,\vec{A})_x, \ldots$ aus den Komponenten $A_i$ auf folgende Weise gewonnen werden:

$$(\text{rot}\,\vec{A})_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}\ ; \quad (\text{rot}\,\vec{A})_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\ ; \quad (\text{rot}\,\vec{A})_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}$$

2 Das Linienintegral eines Vektorfeldes $\vec{A}$ längs einer geschlossenen Kurve, die den Rand der Fläche $F$ bildet, kann ersetzt werden durch ein Flächenintegral von rot $\vec{A}$ über die Fläche $F$ (Stokesscher Satz).

3 Die Ladung $q$ der Cooper-Paare ist negativ. Das Vorzeichen der Ladung ist aber für die Flußquantisierung ohne Bedeutung wichtig ist nur, daß die beiden Terme der rechten Seite von (3 – 13) addiert werden.

Wie wir in Kap. 5 sehen werden, fließen die Ströme in Supraleitern im allgemeinen nur in einer sehr dünnen Schicht (Dicke einige $10^{-6}$ cm) an der Oberfläche des Supraleiters. Wählen wir also einen Integrationsweg im Innern des Supraleiters, so wird das Linienintegral über $\vec{j}_s$ null, und wir haben unsere Quantenbedingung für den magnetischen Fluß. Das Linienintegral über die Suprastromdichte ist im allgemeinen nur eine kleine Korrektur. Wir können also mit gutem Grund – von einzelnen Fällen besonderer Geometrie[1] abgesehen – von einer Quantisierung des magnetischen Flusses durch einen supraleitenden Ring sprechen.

Das Experiment hat für $q$ den Wert $2e$ ergeben. Das bedeutet, wenn wir unsere Ableitung betrachten, daß der Suprastrom von Teilchen mit der Ladung $2e$, eben den Cooper-Paaren getragen wird[2].

Die Flußquantisierung zeigt uns aber auch die starre Phasenkorrelation der Cooper-Paare untereinander. Wir gehen davon aus, und das Experiment bestätigt diese Annahme, daß alle Cooper-Paare, die den Suprastrom tragen, zur gleichen Quantenzahl $n$ gehören. Beim Übergang zu einer anderen Quantenzahl $n'$ müssen alle Cooper-Paare in den neuen Zustand übergehen. Könnte ein einzelnes Cooper-Paar allein die Quantenzahl $n$ um eins erhöhen, während alle anderen Cooper-Paare im gleichen Zustand bleiben, so würde damit eine um viele Zehnerpotenzen kleinere Änderung des Flusses verknüpft sein[3].

Wir haben bisher die Flußquantisierung für einen supraleitenden Ring, also einen Supraleiter mit einem Loch, behandelt. Die besondere Bedeutung des Fluxoids liegt nun darin, daß es nicht auf solche Supraleiter mit einem Loch beschränkt ist, sondern grundsätzlich immer dann auftritt, wenn magnetischer Fluß durch einen Supraleiter geht. Wir werden in den Supraleitern 2. Art (Abschn. 5.2) Substanzen kennenlernen, bei denen ein außen angelegtes Magnetfeld in den Supraleiter eindringt. Dies kann nur in der Form von Fluxoiden oder von Bündeln solcher Fluxoide geschehen.

Schließlich werden wir die Fluxoide bei der Beschreibung der Josephson-Effekte in Abschn. 3.4 wieder benötigen. Hier wollten wir zunächst die Existenz von Cooper-Paaren und die starre Phasenkorrelation zwischen ihnen experimentell belegen.

## 3.3. Die Energielücke

In Abb. 21 (s. Abschn. 2.2) haben wir für zwei Temperaturen die Zustandsdichte für ungepaarte Elektronen im supraleitenden Zustand dargestellt. Die Existenz eines Bereiches verbotener Energie (energy gap) hat uns ein einfaches Verständnis dafür gegeben, daß die Cooper-Paare unterhalb einer kritischen kinetischen Energie nicht mit dem Gitter wechselwirken können. Zur Ausmessung der Energielücke können verschiedene Methoden verwen-

---

1 Der Stromterm bekommt Bedeutung bei einer sehr kleinen Öffnung und einem Integrationsweg am inneren Rand der Öffnung.

2 Die Größe $m_q/n_q \cdot q^2$ ist unabhängig davon, ob Einzelelektronen oder Cooper-Paare den Dauerstrom tragen. Bei Elektronenpaaren wird $m_q = 2\,m_E$, $q = 2\,e$ und $n_q = n_E/2$.

3 Die Flußänderung wäre dann nicht $\Delta\Phi = h/2e$ sondern $\Delta\Phi' = \frac{1}{z_C} \cdot \frac{h}{2e}$, wobei $z_C$ die Zahl der Cooper-Paare angibt, die den Dauerstrom tragen.

det werden, die wir im folgenden kurz behandeln wollen. Lediglich die Tunnelexperimente werden wir ausführlicher beschreiben, da sie uns zwanglos zu den sehr wichtigen Josephson-Effekten führen.

### *3.3.1. Absorption elektromagnetischer Strahlung*

Wir haben schon auf die Möglichkeit hingewiesen, die Energielücke durch Messung der Absorption elektromagnetischer Strahlung zu bestimmen. Der erste experimentelle Nachweis für die Existenz einer Energielücke im Termschema der Einzelelektronen bei $T < T_c$ wurde von Glover und Tinkham 1957 [30] bei Beobachtungen der Infrarotdurchlässigkeit von dünnen supraleitenden Filmen erbracht.

Schon Anfang der 30er Jahre wurde darauf hingewiesen[1], daß man mit elektromagnetischen Wellen geeigneter Frequenz in der Lage sein sollte, den Ordnungszustand eines Supraleiters unterhalb der Übergangstemperatur aufzubrechen. Dies sollte sich in einer Anomalie der Absorption zeigen. Erfolgreiche Versuche waren in den 30er Jahren deshalb nicht möglich, weil damals der erforderliche Wellenlängenbereich experimentell kaum zugänglich war. Nehmen wir eine Bindungsenergie $E_B$ von ca. $10^{-3}$ eV[2] an, so benötigen wir für diese Energie Strahlungsquanten mit einer Frequenz $\nu = E_B/h \cong 2{,}4 \cdot 10^{11}\ s^{-1}$.

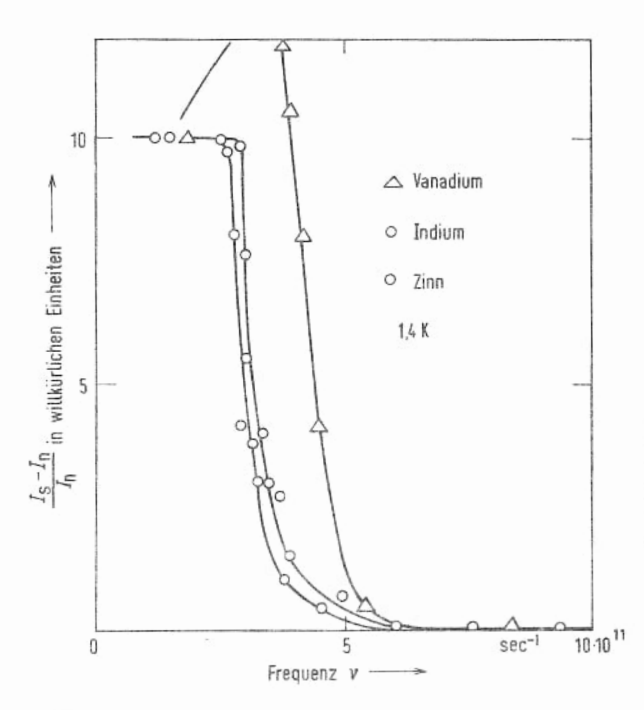



Abb. 26. Zur Absorption elektromagnetischer Wellen in Supraleitern. Übergangstemperaturen $T_c$: V 5,3 K; In 3,42 K; Sn 3,72 K
Meßtemperatur: 1,4 K
Bei Vanadium wird für $\nu < \frac{2\Delta}{h}$ eine Frequenzabhängigkeit beobachtet, deren mögliche Ursachen hier nicht diskutiert werden können (nach [32]).

---

1 Siehe dazu W. Meissner: Handbuch der Experimentalphysik von Wien u. Harms, Band XI, 2.Teil, Seite 260, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1935.

2 Die Energielücke $2\Delta_0$ für Zinn beträgt $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ eV (Abb.21).

Das sind Wellen von ca. 1 mm Wellenlänge, für die in den 30er Jahren weder die Erzeugungs- noch die Nachweismethoden zur Verfügung standen. Erst gut 20 Jahre später wurde diese Methode erfolgreich zur Ausmessung der Energielücke, deren Größe inzwischen durch die BCS-Theorie vorhergesagt werden konnte[1)], eingesetzt [30]. Heute haben wir auch für den Wellenlängenbereich von ca. 500 $\mu$m bis 3 cm genügend gute experimentelle Hilfsmittel, um derartige Messungen zur quantitativen Bestimmung der Energielücke zu verwenden.

Wir wollen diese Methode, deren quantitative Auswertung etwas kompliziert ist, nicht näher behandeln. Die Abb. 26 gibt nur ein Beispiel für eine solche Messung [32]. Die Strahlung wurde dabei in einen kleinen Hohlraum geleitet, der aus dem zu untersuchenden Material bestand. In dem Hohlraum erfährt die Strahlung sehr viele Reflexionen, bevor sie nachgewiesen wird. Je stärker die Absorption der Strahlung in der Hohlraumwand ist, umso kleiner wird die nachgewiesene Leistung. Die Messung erfolgt nun in der Weise, daß bei einer festen Temperatur (hier ca. 1,4 K) für jede Wellenlänge die Leistung im supra- und im normalleitenden Zustand $I_s$ und $I_n$ bestimmt werden. Die Supraleitung kann dabei durch ein genügend hohes Magnetfeld zerstört werden. Die Differenz dieser Leistungen gibt den Unterschied der Reflexion in beiden Zuständen. In Abb. 26 ist diese Differenz bezogen auf die Leistung im normalleitenden Zustand gegen die Frequenz aufgetragen. Bei kleinen Frequenzen ist ein deutlicher Unterschied der Reflexion im s- bzw. n-leitenden Zustand zu beobachten. Die Reflexion im s-leitenden Zustand ist größer. Bei einer bestimmten Frequenz tritt ein starker Abfall der Differenz auf, und bei größeren Frequenzen wird der Unterschied zwischen beiden Zuständen null. Die Deutung ist nun, daß der starke Abfall dann auftritt, wenn die Quantenenergie der Strahlung ausreicht, um die Cooper-Paare aufzubrechen. Dies bedeutet eine zusätzliche Absorption[2)]. Für Ener-

Tab. 5. Die Energielücke $2\,\Delta_0$ für einige Supraleiter, gemessen in Einheiten von $k_B T_c$.

| | Meßmethode | | |
|---|---|---|---|
| Element | Tunneleffekt | Ultraschall | Lichtabsorption |
| Sn | 3,5 ± 0,1 | – | 3,5 |
| In | 3,5 ± 0,1 | 3,5 ± 0,2 | 3,9 ± 0,3 |
| Tl | 3,6 ± 0,1 | – | – |
| Ta | 3,5 ± 0,1 | 3,5 ± 0,1 | 3,0 |
| Nb | 3,6 | 4,0 ± 0,1 | 2,8 ± 0,3 |
| Hg | 4,6 ± 0,1 | – | 4,6 ± 0,2 |
| Pb | 4,3 ± 0,05 | – | 4,4 ± 0,1 |

Die Werte sind entnommen aus:
a) R.D. Parks „Superconductivity", S. 141 und S. 216.
b) D.H. Douglass Jr. und L.M. Falicov: „Progress of Low Temperature Physics", Band *4*, 97 (1964), North Holland Publishing Company, Amsterdam.

[1] Die Existenz einer Energielücke im Termschema des Supraleiters unterhalb von $T_c$ wurde schon 1946 von Daunt und Mendelssohn vorgeschlagen [31].

[2] Solche „Absorptionskanten" werden auch bei Halbleitern beobachtet. Der Bereich verbotener Energie ist dort jedoch sehr viel größer, z.B. ca. 0,8 eV für Germanium. Dementsprechend liegt der Abfall der Absorption bei ca. 1000-mal kleineren Wellenlängen, d.h. bei Wellenlängen von ca. 1 $\mu$m, also im nahen Ultrarot.

gien $h\nu \gg 2\Delta$ ist praktisch kein Einfluß der Energielücke auf die Absorption vorhanden, weil die Strahlungsquanten die Elektronen weit über die Lücke anregen können. In Tab. 5 sind einige Werte für die Energielücke bei $T = 0$ aus derartigen Messungen angegeben.

### *3.3.2. Ultraschallabsorption*

Auch Schallwellen wechselwirken mit dem System der Leitungselektronen in einem Metall. Wir können eine Schallwelle als einen Strom kohärenter Phononen auffassen. Bis vor kurzem standen uns als sog. Hyperschall nur Frequenzen von maximal ca. $3 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$ zur Verfügung. Die meisten Messungen wurden mit einigen $10^6$ bis $10^7\ \mathrm{s}^{-1}$ durchgeführt. Diese Frequenzen sind wesentlich kleiner als die Breite der Energielücke[1]. Die Absorption wird daher neben anderen Mechanismen im wesentlichen von der Zahl der ungepaarten Elektronen abhängen. Unterhalb von $T_c$ nimmt diese Zahl mit sinkender Temperatur rasch ab. Entsprechend nimmt die Schalldämpfung unterhalb von $T_c$ ebenfalls rasch ab. Abb. 27 gibt ein Beispiel für eine solche Messung [33]. Da die jeweilige Zahl der ungepaarten Elektronen bei gegebener Temperatur von der Breite der Energielücke abhängt, kann man aus solchen Absorptionsmessungen durch Vergleich mit der theoretisch erwarteten Abhängigkeit diese Breite der Energielücke bestimmen. In Abb. 27 ist die nach der BCS-Theorie für $2\Delta(T = 0) = 3{,}5\, k_B \cdot T_c$ zu erwartende Kurve eingezeichnet.

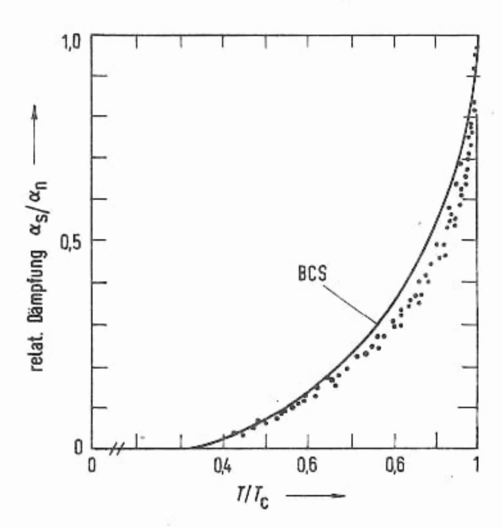



Abb. 27. Ultraschallabsorption in supraleitendem Zinn und Indium. Die eingezeichnete Kurve gibt die Werte wieder, wie sie nach der BCS-Theorie für eine Energielücke $2\Delta(0) = 3{,}5\, k_B T_c$ zu erwarten sind (nach [33]).

Wir können hier auf die ebenfalls nicht ganz einfache Analyse solcher Messungen nicht näher eingehen. Es sei nur erwähnt, daß die Schallwellen gegenüber elektromagnetischen Wellen den großen Vorteil haben, in die Tiefe des Metalls hineinlaufen zu können, während die hochfrequenten elektromagnetischen Wellen nur in eine sehr dünne Oberflächenschicht, nämlich die Skintiefe, eindringen können.

---

1 Nur in unmittelbarer Nähe von $T_c$, wo die Energielücke $2\Delta(T)$ gegen null geht, ist es möglich, daß die Schallenergie dieser Frequenzen vergleichbar mit $2\Delta(T)$ wird.

### 3.3.3. Tunnelexperimente

Die Möglichkeit, Tunnelexperimente zur Bestimmung der Energielücke zu verwenden, wurde von I. Giaever 1961 [34, 35] angegeben. Wir wollen diese Meßmethode ausführlich behandeln, da sie weit über die Bestimmung der Energielücke hinaus eine Fülle von neuen Erkenntnissen gebracht hat.

Die Methode beruht auf der Beobachtung eines Tunnelstromes durch eine dünne Isolationsschicht zwischen einer Referenzprobe und dem Supraleiter, der untersucht werden soll. In Abb. 28a ist die Anordnung schematisch gezeigt. Zwei metallische Leiter, z.B. zwei Al-Schichten, sind durch eine sehr dünne Isolatorschicht, z.B. $Al_2O_3$, getrennt. Das $Al_2O_3$ ist ein sehr guter Isolator, d.h. in ihm können keine freien Elektronen existieren[1]. Wir werden demnach erwarten, daß kein Strom durch die Isolatorschicht fließen kann. Das Experiment lehrt uns jedoch, daß auch durch eine Isolatorschicht, wenn sie nur ge-

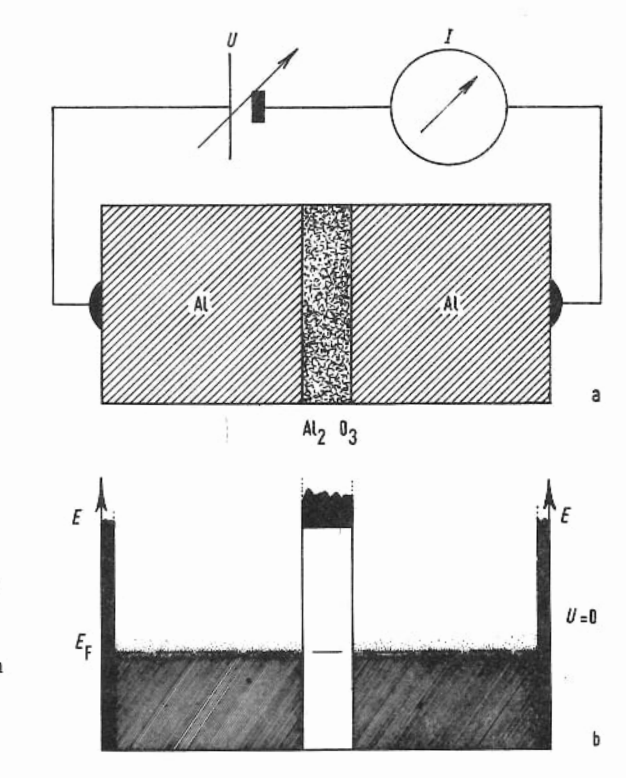



Abb. 28. a) Anordnung zur Messung eines Tunnelstromes (schematisch)
b) Darstellung der erlaubten Energiewerte (schwarz) und ihrer Besetzung (Schraffur).

---

[1] Nach Abschn. 1.1 müssen wir genauer sagen, daß im $Al_2O_3$ ein erlaubtes Energieband ganz gefüllt ist, und das nächste durch einen großen Bereich verbotener Energie getrennte Band vollständig leer ist. Freie Elektronen können nur in einem teilweise leeren Band vorhanden sein. Im $Al_2O_3$ müßten sie dazu aber eine Energie haben, die so groß ist, daß sie thermisch praktisch nicht vorkommt. D.h. bei Laborbedingungen sind im thermischen Gleichgewicht keine Elektronen in diesem Energieband.

nügend dünn ist, ein wenn auch kleiner Elektronenstrom möglich ist. Die Elektronen können eine Barriere, die eine dünne Isolatorschicht darstellt, durchlaufen, ohne daß ihre Energie ausreicht, die Barriere zu überspringen. Sie durchlaufen die Barriere gleichsam wie durch einen Tunnel. Daher nennt man einen solchen Strom einen „Tunnelstrom".

Wir wollen uns diesen Tunneleffekt wegen seiner Bedeutung, z.B. auch in der Halbleiterphysik, etwas genauer ansehen. Dazu sind in Abb. 28b die erlaubten und verbotenen Energiebereiche für die drei Teile der Tunnelanordnung in der Umgebung der Fermi-Energie schematisch wiedergegeben. Die vollen vertikalen Balken markieren die erlaubten Energiebänder. Die Schraffur gibt die Besetzung wieder. Die Temperaturverschmierung der Besetzung ist angedeutet. Im Isolator liegen die nächsten erlaubten und unbesetzten Energiewerte sehr viel höher.

Nach diesem Energieschema könnte man erwarten, daß ein Elektron in den Isolator nur eintreten kann, wenn es eine Energie hat, die mindestens der unteren Kante des erlaubten Bandes im Isolator entspricht. Für dicke Isolatorschichten ist diese Aussage auch völlig korrekt. Wird die Isolatorschicht jedoch genügend dünn, z.B. nur einige 20 Atomlagen dick, so haben die Elektronen der Metalle eine endliche Wahrscheinlichkeit, die Isolatorschicht auch mit Energien zu durchlaufen, die kleiner sind als die Energie der unteren Kante des leeren Bandes im Isolator. Man sagt – wie schon erwähnt –, die Elektronen können die Barriere durchtunneln.

Dieser Tunneleffekt wird auch ohne ausführliche Rechnung verständlich, wenn wir uns an den Wellencharakter unserer Teilchen erinnern. Wenn eine Welle auf die Trennfläche zu einem Medium trifft, in das sie nicht eindringen kann, so muß die Welle *total reflektiert werden*[1]. Dabei ist es intuitiv klar, daß die Welle ein gewisses Stück in den verbotenen Bereich eindringen wird. Sie tastet sozusagen die Möglichkeit ihrer Existenz in diesem Stoff ab. Dabei nimmt ihre Amplitude exponentiell ab und zwar umso rascher, je größer die Differenz zwischen der Energie der Welle und einem erlaubten Wert ist, anders ausgedrückt, je höher die Barriere ist[2]. Mit dieser natürlich sehr qualitativen Betrachtung wird sofort klar, daß für genügend dünne Barrieren eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht, auch hinter der Barriere eine Welle zu bekommen, nämlich immer dann, wenn die Dicke der Barriere vergleichbar wird mit der Abklingstrecke der Welle in dem verbotenen Bereich.

Dann nämlich kommt eine endliche Amplitude an der Rückseite an und kann dort wieder in den erlaubten Bereich austreten. Natürlich ist dort die Amplitude sehr klein, d.h., die Wahrscheinlichkeit für den Durchtritt eines Teilchens nimmt entsprechend der Wellenamplitude mit wachsender Dicke der Barriere rasch ab. Da das Abklingen, wie erwähnt, mit wachsender Höhe der Barriere rascher erfolgt, hängt die Wahrscheinlichkeit für das Tunneln eines Teilchens vom Produkt Höhe · Breite der Barriere ab[3].

---

1 Beim Übergang einer Lichtwelle von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium (z.B. von Glas in Luft) haben wir in einem bestimmten Bereich des Einfallswinkels diesen Fall der Totalreflexion.

2 Die wellenmechanische Rechnung liefert in dem Bereich verbotener Energie keine stationäre Lösung, die einer Welle entsprechen würde, sondern eine exponentiell abklingende Amplitude.

3 Die energetische Höhe der Barriere ist von der Energie des Teilchens aus zu messen, in unserem Fall der Abb.28b also praktisch von $E_F$ aus.

Nun haben wir es bei unserer Anordnung mit Elektronen, also mit Fermi-Teilchen zu tun. Für sie gilt das Pauli-Verbot (s. Abschn. 1.1). Für einen Übergang durch die Barriere muß das Elektron auf der anderen Seite einen freien Zustand finden. Sind dort alle Zustände schon besetzt, so wird auch bei genügend dünner Barriere kein Übergang stattfinden können. Die Zahl der durch die Barriere laufenden Teilchen hängt also von drei Größen ab:

1. Die Zahl der Elektronen, die gegen die Barriere anlaufen,
2. die Wahrscheinlichkeit, die Barriere zu durchtunneln,
3. die Zahl der freien Plätze, die auf der anderen Seite zur Verfügung stehen.

Diese drei Glieder müssen in die quantitative Beschreibung eines Tunnelstromes von Elektronen eingehen.

In Abb. 28b haben wir die Tunnelanordnung *ohne* äußere Spannung dargestellt. Wenn Elektronen zwischen zwei Systemen ausgetauscht werden können, so ist der Gleichgewichtszustand dadurch festgelegt, daß die Fermi-Kante auf gleicher Höhe liegt, in unserer Darstellung eine horizontale Gerade bildet. Für diesen Zustand ist der Nettoaustausch von Teilchen gerade null. Es tunneln gleichviel Elektronen von rechts nach links wie umgekehrt[1].

Nun legen wir eine Spannung $U \neq 0$ an die Anordnung. Die Spannung liegt praktisch vollständig an der Isolierschicht. Das bedeutet, daß sich die Fermi-Kanten rechts und links von der Isolierschicht um den Energiebetrag $e \cdot U$ unterscheiden. Nun werden sich die Tunnelströme in beiden Richtungen nicht mehr kompensieren. Es fließt ein Nettostrom $I$.

Um uns die Größe des Stromes und seine Abhängigkeit von der Spannung $U$ klarzumachen, ist in Abb. 29 eine Darstellung gewählt, die auch die Zustandsdichten enthält. In der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Energie können wir die Zustandsdichte im Modell der freien Elektronen als praktisch konstant ansehen. In Abb. 29a, b, c ist die Tunnelanordnung für die Spannungen $U = 0$, $U = U_1$ und $U = U_2 > U_1$ wiedergegeben. Die Besetzung der Zustände wird durch die Schraffur angedeutet. Zur Vereinfachung wurde der Fall $T = 0$ gewählt. Die Energie der Elektronen als negativ geladene Teilchen wird auf der positiven Seite der Spannung gegen die negative Seite abgesenkt. Nun können mehr Elektronen von links nach rechts tunneln als umgekehrt, es fließt ein Elektronenstrom (Pfeil in Abb. 29b und c). Da wir die Zustandsdichte konstant angenommen haben, wächst die Zahl der Elektronen, die von links nach rechts tunneln können, proportional zur Spannung $U$. Der Nettotunnelstrom $I$ ist deshalb ebenfalls proportional zur angelegten Spannung $U$ (Abb. 31, gestrichelte Kurve). An dieser Stelle soll ausdrücklich nochmals betont werden, daß wir hier nur Tunnelprozesse bei konstanter Energie betrachten[2], Übergänge also, die in unserer Darstellung horizontal einzuzeichnen sind.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer solchen Tunnelanordnung ändert sich, wenn die eine oder beide Seiten im supraleitenden Zustand sind. Dies ist sofort ersichtlich, wenn

---

[1] Bei unserer symmetrischen Anordnung ist diese Gleichgewichtsbedingung klar. Sie gilt jedoch auch für beliebige Stoffe bei Elektronenaustausch.

[2] Ein Elektron kann während des Tunnelprozesses, z.B. in der Barriere ein Phonon absorbieren oder emittieren. Solche Prozesse, die als „phonon assisted tunneling" bezeichnet werden, sind selten und sollen zunächst außer Betracht bleiben

wir bedenken, daß im supraleitenden Zustand eine Energielücke im Termschema der Einzelelektronen auftritt und damit die Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie grundsätzlich verändert wird.

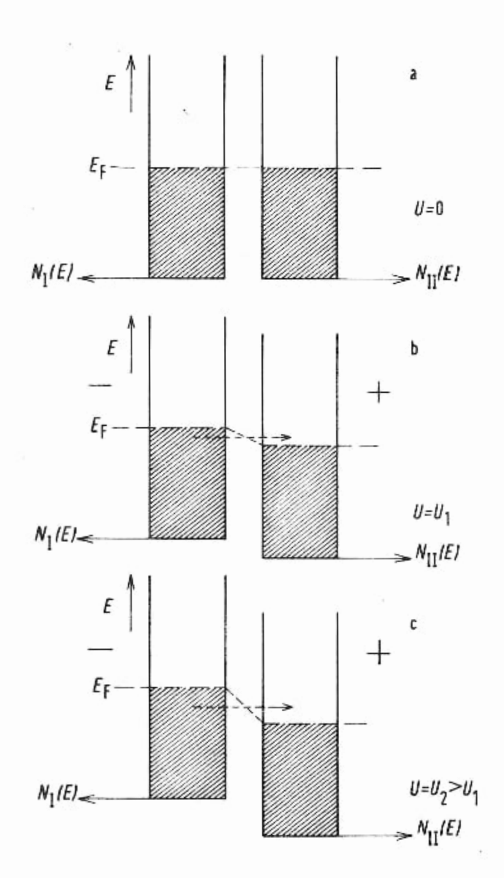



Abb. 29. Zum Tunnelstrom zwischen normalleitenden Metallen. Zur Vereinfachung wurde die Besetzung für $T = 0$ eingezeichnet. In der Isolierschicht sind in der Nähe von $E_F$ keine Zustände.

In Abb.30 ist der erste Fall, Normalleiter gegen Supraleiter, in der Art der Abb.29 dargestellt. Wieder wählen wir zur Vereinfachung den Fall $T = 0$. Die zugehörige Strom-Spannungs-Charakteristik ist in der Abb.31 als Kurve *2* gezeigt. Bis zur Spannung $U = \Delta/e$ kann kein Tunnelstrom fließen, weil die Elektronen des Normalleiters keine Zustände im Supraleiter finden. Bei $U \doteq \Delta/e$ setzt der Tunnelstrom mit vertikaler Tangente ein. Dieser steile Anstieg ist durch die hohe Dichte der freien Zustände im Supraleiter bedingt. Bei noch höheren Spannungen läuft die Kurve gegen die Tunnelkennlinie für zwei Normalleiter (Kurve *1*). Bei endlichen Temperaturen haben wir die Fermi-Kante im Normalleiter etwas verschmiert und auch entsprechend einige Einzelelektronen im Supraleiter oberhalb der Energielücke, die auch etwas kleiner ist (siehe Abb.21). Dann erhalten wir eine Kennlinie, wie sie durch Kurve *3* schematisch dargestellt ist.

Aus solchen Kennlinien läßt sich nun die Energielücke bequem bestimmen. Aus dem Verlauf der Funktion $I(U)$ lassen sich bei bekannter Zustandsdichte des Normalleiters auch

quantitative Aussagen über den Verlauf der Zustandsdichte für ungepaarte Elektronen im Supraleiter gewinnen. Für $T = 0$ und $N_n(E) = \text{const}$ gibt die Ableitung $dI/dU$ direkt die Zustandsdichte der Einzelelektronen $N_s(E)$.

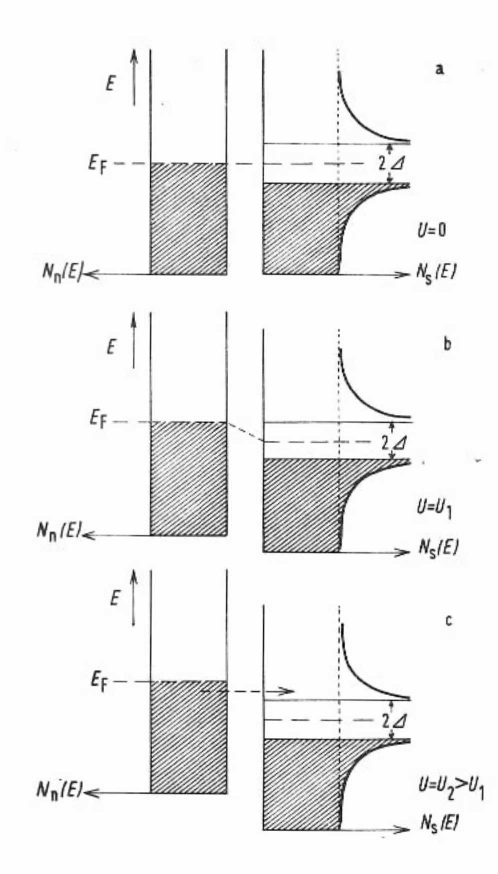



Abb. 30. Zum Tunnelstrom zwischen Normalleiter und Supraleiter. $T = 0$ K.

Es soll noch erwähnt werden, daß die Tunnelcharakteristik unabhängig von der Richtung der Spannung ist. Bei Umkehr der Spannung vertauschen lediglich die unbesetzten und die besetzten Zustände ihre Rolle. Polen wir den Supraleiter negativ, so können bei $U = \Delta/e$ die vielen Einzelelektronen in die freien Zustände des Normalleiters tunneln. Es ist eben festzuhalten, daß bei einem Tunnelprozeß von Einzelelektronen wegen des Pauli-Verbots nicht nur die Elektronen im Ausgangszustand (z.B. links), sondern auch die freien Plätze für den Endzustand (hier rechts) vorhanden sein müssen.

Bevor wir den Fall 2, nämlich einen Tunnelkontakt aus zwei Supraleitern behandeln, wollen wir den quantitativen Zusammenhang zwischen den wichtigen Größen betrachten. Wir haben schon festgestellt, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß von der Höhe und Breite der Barriere abhängt. In dem kleinen Energiebereich in der Nähe der Fermi-Energie, den wir hier betrachten, können wir diese Wahrscheinlichkeit als konstant (unabhängig von der Energie) ansehen. Wir nennen sie $D$ (Durchlässigkeit). Die Zahl der

pro Zeiteinheit z.B. bei der Energie $E$ von links nach rechts tunnelnden Elektronen ist weiter proportional zur Zahl der links *besetzten* Zustände $N_I(E) \cdot F(E)$ und zur Zahl der rechts *freien* Plätze. Diese Anzahl wird bei der Spannung $U$ gegeben durch $N_{II}(E + eU) \cdot (1 - F(E + eU))$[1]. Wir wollen ja nur Tunnelprozesse bei konstanter Ener-

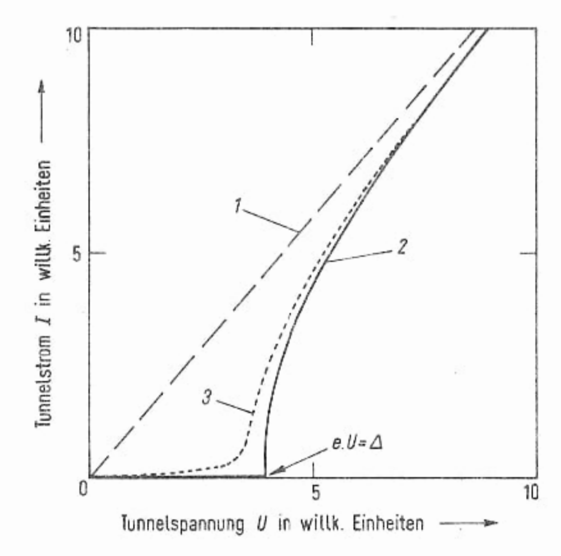



Abb. 31. Strom-Spannungs-Kurven für Tunnelkontakte.
*1*: Normalleiter/Normalleiter, Abb. 28
*2*: Normalleiter/Supraleiter, $T = 0$ K, Abb. 29
*3*: Normalleiter/Supraleiter, $0 < T < T_c$

gie betrachten. Die Energie $E$ zählen wir dabei, um einen Bezugspunkt zu haben, von der Fermi-Energie an. Wir haben also in einem kleinen Energieintervall $dE$ bei der Energie $E$ den kleinen Beitrag zum Tunnelstrom von links nach rechts:

$$d I_{l \to r} \propto D N_I(E) F(E) N_{II}(E + eU)(1 - F(E + eU))\, dE \tag{3–14}$$

Der gesamte Tunnelstrom $I_{l \to r}$ wird durch Integration über alle Energien erhalten. Es gilt:

$$I_{l \to r} \propto D \int_{-\infty}^{+\infty} N_I(E) N_{II}(E + eU) F(E)(1 - F(E + eU))\, dE \tag{3–15}$$

Wir müssen von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren, da wir die Energie von $E_F$ aus zählen. Ebenso erhalten wir den Tunnelstrom von rechts nach links $I_{r \to l}$:

$$I_{r \to l} \propto D \int_{-\infty}^{+\infty} N_{II}(E + eU) F(E + eU) N_I(E)(1 - F(E))\, dE \tag{3–16}$$

Die Differenz beider liefert schließlich den Nettotunnelstrom:

$$I = I_{l \to r} - I_{r \to l} \propto D \int_{-\infty}^{+\infty} N_I(E) N_{II}(E + eU) \{F(E) - F(E + eU)\}\, dE \tag{3–17}$$

---

[1] $F(E + eU)$ gibt die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines Zustandes bei $E + eU$, also gibt $1 - F(E + eU)$ die Wahrscheinlichkeit für einen freien Platz bei $E + eU$.

Dabei ist[1]:

$$F(E) = \frac{1}{e^{E/k_B T} + 1} \qquad (3\text{–}18)$$

Wir haben diese kurze Ableitung deshalb gebracht, weil sie uns in so einfacher Weise als Bilanzgleichung den quantitativen Zusammenhang gibt. Für die Verhältnisse der Abb.30 z.B. können wir $N_n(E) = \text{const}$ annehmen und für $N_s(E)$ die Beziehung aus Abschn.2.2 verwenden

$$N_s(E) = N_n(E) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \qquad (3\text{–}19)$$

Wir können dann den Verlauf der Tunnelkennlinie berechnen. Ein besonders einfaches Übungsbeispiel ist der in Abb.29 dargestellte Fall eines Tunnelkontaktes zwischen zwei Normalleitern[2].

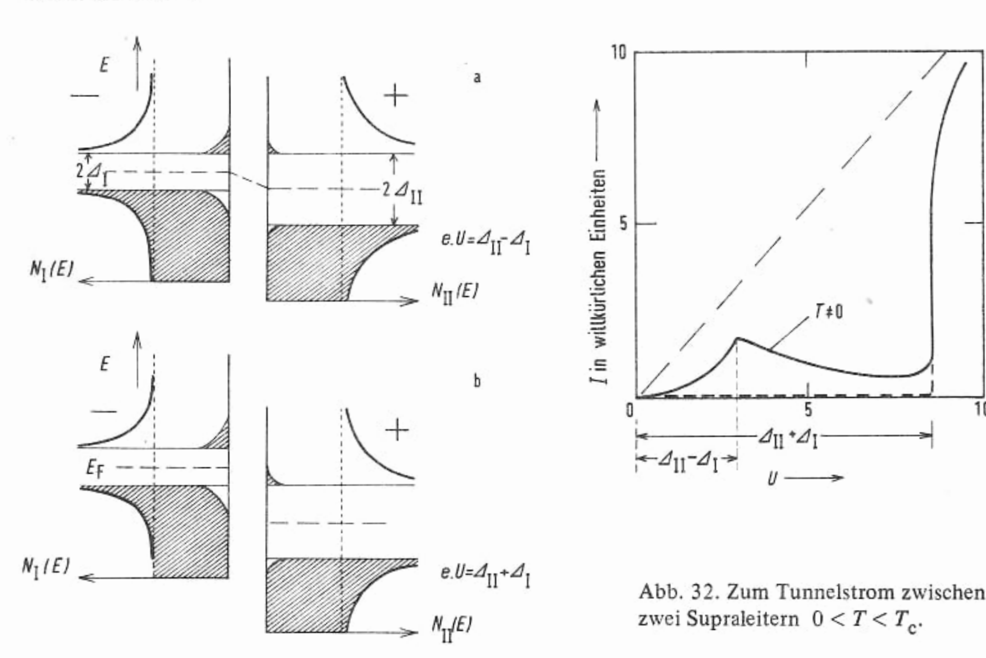



Abb. 32. Zum Tunnelstrom zwischen zwei Supraleitern $0 < T < T_c$.

---

[1] Wir zählen, wie schon erwähnt, die Energie von der Fermi-Kante aus. Dadurch tritt die Fermi-Energie in der Verteilungsfunktion nicht mehr auf.

[2] Für den Fall der Abb.29 wird für alle $E < 0$ $(F(E) - F(E + eU))$ gleich null. Ebenso wird diese Klammer für $E > eU$ null, weil dann beide Glieder verschwinden. In dem Energiebereich $0 < E < eU$ wird die Klammer wegen des zweiten Gliedes gleich $-1$. Die Zustandsdichten haben wir als konstant angenommen, d.h. wir dürfen sie vor das Integral in Gl. (3–17) ziehen. Das negative Vorzeichen kann hier außeracht gelassen werden. Wir erhalten

$$I \propto D \cdot N_I \cdot N_{II} \cdot \int_0^{eU} 1 \, dE \propto U$$

(Kurve *1* in Abb.31).

Nun betrachten wir noch den Fall eines Tunnelkontaktes aus zwei Supraleitern. In Abb.32 a, b ist ein solcher Kontakt in der uns nun schon bekannten Weise dargestellt. Hier ist lediglich das Teilbild für $U = 0$ weggelassen. Im Teilbild c ist die Strom-Spannungs-Charakteristik schematisch wiedergegeben.

Da sich in diesem Fall die Kennlinie für endliche Temperaturen grundsätzlich von der für $T = 0$ unterscheidet, haben wir hier eine Besetzung für $T \neq 0$ angenommen. Die gestrichelte Linie in Abb.32 c würde man für $T = 0$ erhalten. Bei $e \cdot U = \Delta_{II} - \Delta_I$ wird ein Maximum des Tunnelstromes erreicht, weil nun alle Einzelelektronen des Supraleiters I nach rechts tunneln können und dort eine besonders hohe Dichte unbesetzter Zustände finden. Der Strom nimmt dann mit wachsender Spannung ab, weil die Dichte der unbesetzten Zustände in II abnimmt. Bei $e \cdot U = \Delta_{II} + \Delta_I$ wird dann ein besonders steiler Anstieg von $I$ beobachtet. Hier kommt nun sowohl die hohe Dichte der besetzten als auch der unbesetzten Zustände zur Wirkung. In dem besonders steilen Anstieg liegt der meßtechnische Vorteil bei der Verwendung von zwei Supraleitern.

Mit Hilfe von Tunnelexperimenten sind eine Fülle von Ergebnissen über die Energielücke gewonnen worden. Meist werden zwei dünne aufgedampfte Schichten mit einer Oxydschicht als Barriere verwendet. Bei schwer verdampfbaren Substanzen, wie Niob, Tantal und ähnlichen, können auch kompakte Proben verwendet werden. Die Barriere kann auch

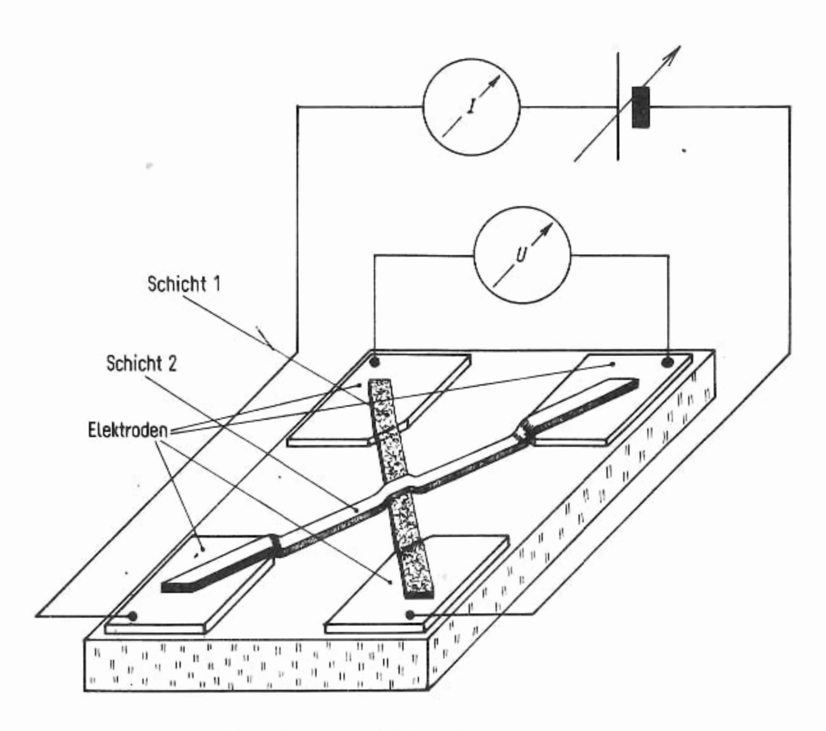



Abb. 33. Tunnelkontakt aus zwei Schichten.
Schicht 1 wurde vor der Kondensation von Schicht 2 oxidiert. Die Schichtdicken sind für die Darstellung stark vergrößert. Sie sind meist kleiner als $10^{-3}$ mm. Für die Oxidbarrieren sind Dicken von ca. 30 Å zweckmäßig.

hier aus einer Oxydschicht bestehen. Sie kann aber auch durch Bedampfen mit einem Isolator erzeugt werden. Die Untersuchung von kompakten Proben ist auch dann erforderlich, wenn man Einkristalle verwendet, um die Energielücke in einer bestimmten Kristallrichtung festzustellen.

Die Abb.33 gibt eine Anordnung für aufgedampfte Schichten wieder. Die Fläche für den Tunnelstrom wird zweckmäßigerweise klein gehalten ($< 1$ mm$^2$), um keine zu großen Tunnelströme zu bekommen und um die Wahrscheinlichkeit für Löcher in der Tunnelschicht herabzusetzen.

Abb.34 zeigt die Ergebnisse an einem Tunnelkontakt $Al - Al_2O_3 - Pb$ bei 4 verschiedenen Temperaturen [36]. Für die Kurven *1, 2* und *3* ist das Al normalleitend. Nur für die Kurve *4* haben wir es mit einer Anordnung aus zwei Supraleitern zu tun, wobei allerdings die Meßtemperatur 1,05 K nur wenig unter der Übergangstemperatur des Al (1,2 K) liegt. Deutlich ist jedoch schon die neue Form der Kennlinie zu sehen.

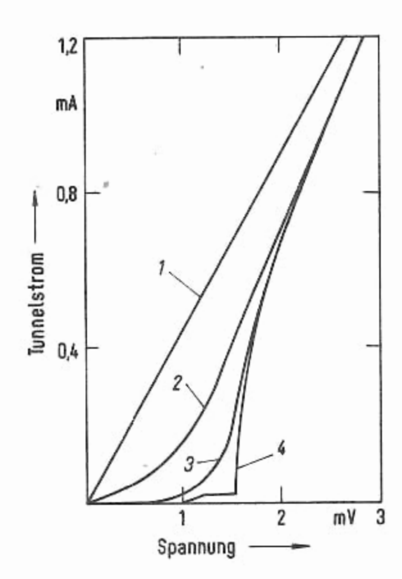



Abb. 34. Strom-Spannungs-Kennlinien eines Tunnelkontaktes $Al$-$Al_2O_3$-$Pb$, Registerkurven.
*1*: $T = 10$ K; *2*: $T = 4{,}2$ K; *3*: $T = 1{,}64$ K; *4*: $T = 1{,}05$ K;
Bei 1,05 K ist auch das Al supraleitend. Der steile Anstieg bei $eU = \Delta_I + \Delta_{II}$ ist deutlich sichtbar. Übergangstemperaturen: Pb 7,2 K; Al 1,2 K (nach [36])

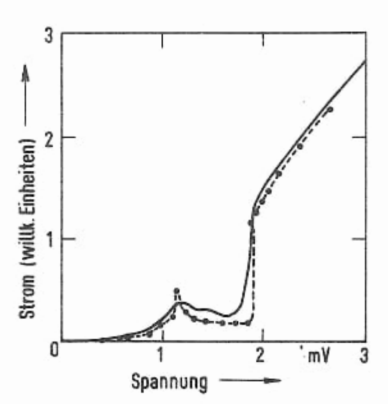



Abb. 35. Strom-Spannungs-Kennlinie eines Tunnelkontaktes Niob-Isolator-Zinn.
$T = 3{,}38$ K
Die ausgezogene Kurve ist eine Registrierkurve des Experiments. Die vollen Punkte sind nach Gl. (3–17) berechnet mit $2\,\Delta_{Sn} = 0{,}37 \cdot 10^{-3}$ eV und $2\,\Delta_{Nb} = 2{,}98 \cdot 10^{-3}$ eV (nach [37]).

Die Abb. 35 zeigt uns die Kennlinie für einen typischen Kontakt aus zwei Supraleitern, nämlich Nb–Nb-Oxyd–Sn bei 3,4 K [37]. Bei dieser Temperatur sind Nb ($T_c$ = 9,3 K) und Sn ($T_c$ = 3,7 K) supraleitend. Die ausgezogene Kurve ist die Registrierkurve des Experiments. Die Punkte sind berechnet nach Gl. (3–17) für geeignete Werte der Energielücken ($2\,\Delta_{Sn} = 0{,}37 \cdot 10^{-3}$ eV; $2\,\Delta_{Nb} = 2{,}98 \cdot 10^{-3}$ eV).

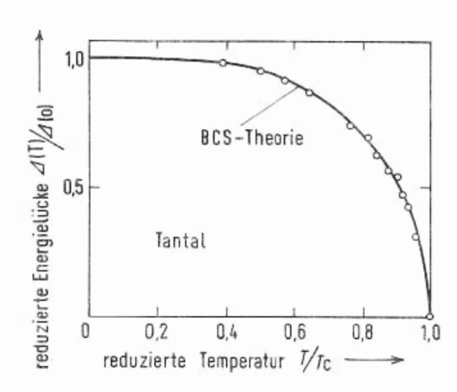



Abb. 36. Temperaturabhängigkeit der Energielücke von Tantal $\Delta(0) = 1,3 \cdot 10^{-3}$ eV (nach [38]).

Die Abb. 36 schließlich zeigt ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Energielücke, und zwar für Tantal [38]. Die Kreise geben die Meßwerte und die ausgezogene Kurve zeigt die nach der BCS-Theorie erwartete Abhängigkeit von $\Delta(T)/\Delta_0$. Die Übereinstimmung ist hervorragend.

In Tab. 5 sind die Werte von $2\,\Delta_0$ für einige Supraleiter zusammengestellt. Die BCS-Theorie, die ja eine generelle Theorie ist, in der zunächst keine spezifischen Parameter verschiedener Supraleiter verwendet werden, liefert:

$$2\,\Delta_0 = 3{,}5\,k_B T_c$$

Die Tabelle, die nur einen kleinen Teil der vielen Ergebnisse enthält, zeigt, daß eine Reihe von Metallen die BCS-Theorie sehr gut bestätigen. Abweichungen bei Metallen wie Nb oder Ta können leicht durch Verunreinigungen der Oberfläche bedingt sein. Für solche Metalle ist es sehr schwer, eine völlig saubere Oberfläche herzustellen.

Deutliche Abweichungen von den Werten der BCS-Theorie zeigen die Supraleiter Pb und Hg. Diese Abweichungen werden mit einer besonders starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesen Metallen verständlich.

Wir wollen schon hier noch zwei weitere Fragestellungen im Zusammenhang mit der Energielücke erwähnen, die wir später (s. Abschn. 8.2 und 8.3) genauer kennenlernen werden.

1. Die Energielücke kann in verschiedenen Richtungen eines Kristalls verschieden groß sein. Man nennt solche Supraleiter anisotrop. Diese Anisotropie kann die Ursache für unterschiedliche Ergebnisse bei verschiedenen Experimenten sein. Je nach den Aufdampfbedingungen können auch bei Schichten spezielle Kristallrichtungen bevorzugt wirksam werden. Messungen an Einkristallen in verschiedenen Richtungen geben Aufschluß über die Größe der Anisotropie.

2. Die Energielücke kann schon durch sehr kleine Konzentrationen von Verunreinigungen, die einen atomaren Drehimpuls und damit ein magnetisches Moment haben (paramagnetische Verunreinigungen), grundsätzlich verändert werden. Auf diese Weise können Supraleiter entstehen, die keine Energielücke mehr besitzen (gapless superconductor), die aber noch supraleitend sind, da sie noch eine Paarkorrelation aufweisen.

Bei der bisherigen Darstellung der Tunnelexperimente mit Supraleitern haben wir nur von den ungepaarten Elektronen gesprochen. Wir haben zur Deutung der Beobachtungen die Zustandsdichten für die Einzelelektronen im supraleitenden Zustand herangezogen. Es war dabei nirgendwo die Rede von den Cooper-Paaren und deren Bindungsenergie. Dies konnte auch nicht der Fall sein, weil wir in diesem Bild der Einzelelektronen – man spricht oft auch von den „Quasiteilchen" oder den „Anregungen" – die gesamte Wechselwirkung in der Veränderung der Zustandsdichte für die Einzelelektronen zum Ausdruck bringen. So muß z.B. bei $T = 0$ ein Paar aufgebrochen werden, d.h. es muß die Energie $2\Delta$ aufgebracht werden, um ein Elektron aus dem Supraleiter herauszuziehen. Erst wenn die Spannung ausreicht, um diesen Prozeß ablaufen zu lassen, kann tatsächlich ein Elektron den Supraleiter verlassen.

Wie wir schon in Abschn. 2.2 erwähnt haben, ist das Bild der Einzelelektronen sehr praktisch für alle Probleme, die den Energieaustausch mit einem Supraleiter betreffen. Bei den Tunnelexperimenten ist es besonders bequem für die Beschreibung des Tunnelns von *Einzel*elektronen bei konstanter Energie.

Da wir aber den supraleitenden Zustand entscheidend mit der Vorstellung der Cooper-Paare verbinden, wird man auch gerne ein Bild haben, in dem die Cooper-Paare deutlich sichtbar werden. Ein solches Bild soll im folgenden noch kurz diskutiert werden. Wir wollen dafür den Fall eines Tunnelkontaktes aus zwei Supraleitern (Abb. 32) wählen und nehmen der Einfachheit halber $T = 0$. Die Supraleiter werden jetzt charakterisiert durch die Angabe von Cooper-Paaren in einem Zustand und die Angabe der Zustände, die beim Aufbrechen eines Paares in Einzelteilchen zur Verfügung stehen (Abb. 37)[1]. Im Gleichgewicht ohne äußere Spannung sind die Cooper-Paarzustände auf gleiche Höhe zu zeichnen. Das System stellt sich so ein, wenn wir den Austausch von Teilchen erlauben. Beim Anlegen einer Spannung erwarten wir in dem Fall $T = 0$ nach Abb. 32 keinen Tunnelstrom $I$ für $e \cdot U < \Delta_I + \Delta_{II}$ und bei $e \cdot U = \Delta_I + \Delta_{II}$ ein sehr steiles Ansteigen von $I$. Die Abb. 37b und c geben die Situation für die beiden möglichen Polungen der Spannung $U = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$ wieder. In diesem Bild müssen wir nun das Auftreten eines Tunnelstromes bei dieser Spannung mit einem Aufbrechen der Cooper-Paare erklären. Die angelegte Spannung muß mindestens so groß sein, daß ein Paar in ein Elektron im Supraleiter I und in ein Elektron im Supraleiter II zerfallen kann. Dies ist gerade der Prozeß, den wir beschreiben wollen, nämlich der Übergang *eines* Teilchens durch die Isolierschicht. Mit wachsender Spannung $U$ tritt die erste Möglichkeit für einen solchen Prozeß bei $U = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$ auf. Wird durch die Spannung der Supraleiter II gegen I abgesenkt, so kann bei $U = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$ ein Paar in I aufgebrochen werden, wobei ein Einzelelektron im tiefsten Zustand von I entsteht und das andere Einzelelektron in den tiefsten Zustand von II tunnelt.

---

[1] Eine gewisse Schwierigkeit für dieses Bild besteht darin, daß in *einem* Schema Zustände für Paare, also Kollektivzustände, mit Zuständen von Einzelteilchen zusammen dargestellt werden.

Dieser Prozeß läuft unter konstanter Energie ab. Die Anregungsenergie des einen Elektrons kann durch den Übergang des anderen Elektrons im Feld der äußeren Spannung geliefert werden. Entscheidend für die erforderliche Spannung sind die Endzustände, in die die beiden Elektronen gehen können. Für alle Spannungen $U < (\Delta_I + \Delta_{II})/e$ gibt es keine Möglichkeit, die Elektronen eines Paares unter Energieerhaltung auf zwei Einzelelektronenzustände in I und II zu bringen. Polt man den Supraleiter II negativ, so wird wieder bei $|U| = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$ ein Paar, diesmal aber in II, aufbrechen können, so daß die Einzelelektronen Zustände in I und II besetzen[1]. Wegen der besonders großen Dichte der Zustände für Einzelelektronen bei $E = \Delta_i$ setzt der Tunnelstrom bei $|U| = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$ sehr steil ein. Hier argumentieren wir wie im anderen Bild. Die Zahl der Prozesse ist proportional zur Zahl der möglichen Endzustände.

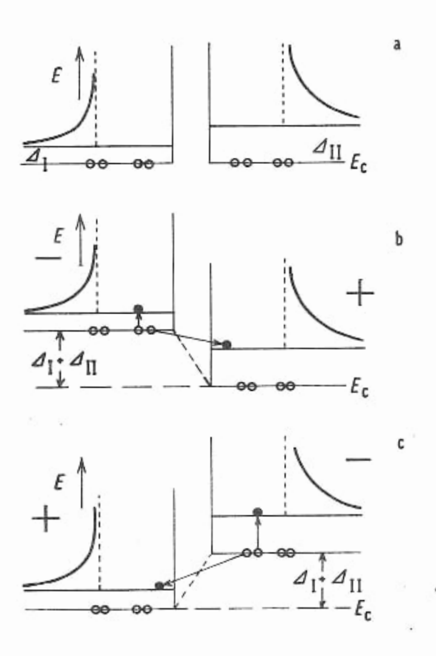



Abb. 37. Darstellung des Tunneleffektes zwischen Supraleitern im Bild der Cooper-Paare und der „angeregten" Einzelelektronen.
Cooper-Paare ○○
Einzelelektronen (Anregungen) •

Will man dieses Bild auch für endliche Temperaturen beibehalten und daraus wenigstens den qualitativen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie herleiten, so muß man für die im thermischen Gleichgewicht vorhandenen Einzelelektronen das zuerst behandelte Bild verwenden. Das hier diskutierte Modell ist für Prozesse gemacht, bei denen Cooper-Paare beteiligt sind.

Während wir bisher nur das Tunneln von Einzelelektronen betrachtet haben, legt uns die Darstellung in Abb. 37 die Frage nahe, ob auch Cooper-Paare durch eine genügend dünne Isolierschicht tunneln können. Dies ist in der Tat der Fall. Die dabei auftretenden Phänomene, die eine weitere hervorragende Bestätigung der BCS-Theorie darstellen, sollen im folgenden Abschnitt behandelt werden.

---

[1] Es ist also die Bedingung $I(U) = -I(-U)$, die für jeden Tunnelkontakt gelten muß, erfüllt.

Eine weitere Möglichkeit, die Energielücke zu bestimmen, werden wir in Kap. 4 (Abschn. 4.2) bei der Behandlung der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands kennenlernen. Grundsätzlich kann jede physikalische Eigenschaft, die von der Zustandsdichte der Einzelelektronen abhängt, zur Bestimmung von $\Delta$ benützt werden. Wir haben hier mit der Lichtabsorption, der Ultraschalldämpfung und dem Einelektronentunneln von diesen Möglichkeiten drei besprochen, die besonders viele Ergebnisse geliefert haben und zudem in ihren Grundlagen sehr durchsichtig sind.

## 3.4. Die Phasenkohärenz – Josephson-Effekte

Alle Cooper-Paare befinden sich im gleichen quantenmechanischen Zustand. Diese makroskopische Besetzung eines Zustandes ist, wie wir in Abschn. 2.2 behauptet haben, die Ursache für die ungewöhnlichen Eigenschaften des supraleitenden Zustandes. Die Cooper-Paare müssen, da sie im gleichen Zustand sind, in allen physikalischen Bestimmungsstücken übereinstimmen. Insbesondere wird dadurch die Phase des Cooper-Paarsystems sehr gut festgelegt. Diese strenge Phasenkorrelation liegt nach unserer heutigen Kenntnis auch über sehr große (praktisch unbegrenzte) Abstände vor.

Einen ersten Beweis für die starre Phasenkorrelation aller Cooper-Paare haben wir mit der Beobachtung des elementaren Flußquants durch einen supraleitenden Ring erhalten. Die Größe des elementaren Flußquants $\Phi_0 = h/2e$ zeigt uns, daß beim Übergang eines supraleitenden Ringes zwischen zwei Zuständen, die sich um ein Flußquant durch den Ring unterscheiden, *alle* Cooper-Paarwellen ihre Phase längs eines geschlossenen Weges um die Ringöffnung um $2\pi$ ändern müssen.

Im folgenden werden wir einige Experimente kennenlernen, die in besonders eindringlicher Weise die starre Phasenkorrelation der Cooper-Paare zeigen. Den Anstoß zu diesen Experimenten gab eine theoretische Arbeit von Josephson aus dem Jahre 1962 [39]. In dieser Arbeit zeigte Josephson, daß bei Tunnelexperimenten auch ein Durchgang von Cooper-Paaren durch die Isolierschicht zu erwarten ist, sofern deren Dicke genügend klein, nämlich nur etwa 10 bis 20 Å wird. Er sagte weiter einige sehr merkwürdige und interessante Phänomene voraus, die im Zusammenhang mit diesem Paartunneln auftreten sollten. Alle Voraussagen von Josephson konnten in der Folgezeit experimentell glänzend bestätigt werden. Die Josephson-Effekte – so bezeichnet man heute diesen ganzen Komplex von Phänomenen – bieten neben ihrer grundsätzlichen Bedeutung für ein Verständnis der Supraleitung auch besonders interessante meßtechnische Möglichkeiten (s. Abschn. 9.5.4).

Die Darstellung der Abb. 37 legt es nahe, daß auch Cooper-Paare durch eine genügend dünne Barriere tunneln können[1]. Das bedeutet aber, daß ein von Cooper-Paaren getragener Suprastrom durch die sehr dünne Isolierschicht fließen kann. Die Strom-Spannungs-Charakteristik eines solchen Josephson-Kontaktes aus zwei gleichen Supraleitern ist in Abb. 38

[1] Es bereitet natürlich einige Schwierigkeiten, sich dieses Tunneln eines Cooper-Paares, das ja aus zwei Elektronen mit beachtlich großen entgegengesetzten Impulsen besteht, vorzustellen. Wir müssen uns daran gewöhnen, die Cooper-Paare als neue Teilchen mit der Ladung $2e$, der Masse $2m$ und dem Impuls null im stromlosen Zustand aufzufassen. Wir haben schon in Abschn. 2.2 darauf hingewiesen, daß es nur auf die strenge Korrelation der zwei Elektronen ankommt.

schematisch wiedergegeben. Das Neue gegenüber den Charakteristiken, wie sie etwa in den Abb. 34 und 35 gezeigt sind, ist die Existenz eines Suprastromes bei $U_s = 0$, des sog. Josephson-Gleichstromes. Die Richtung dieses Stromes wird durch die Polung der Spannung $U_0$ im äußeren Kreis (Abb. 38, Teilfigur) vorgegeben. Der Josephson-Strom kann durch Vergrößern von $U_0$ bis zu einem Maximalwert gesteigert werden. Bei weiterem Anwachsen von $U_0$ tritt eine elektrische Spannung am Kontakt auf, es wird $U_s \neq 0$. Der Strom springt auf einen Punkt der Kennlinie, dessen Lage durch den Widerstand $R$ im äußeren Kreis bestimmt wird.

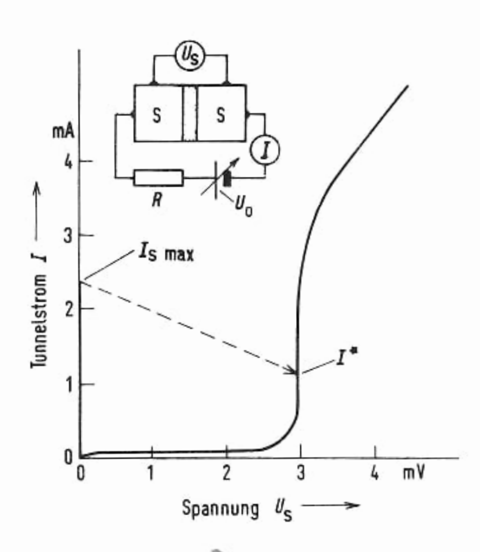



Abb. 38. Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Tunnelkontaktes aus gleichen Supraleitern. Der Widerstand $R$ bestimmt das Verhalten des Kontaktes bei Auftreten der Instabilität

Für diesen Zustand des Kontaktes mit $U_s \neq 0$ wurde von Josephson die besonders erstaunliche Voraussage gemacht, daß unter diesen Bedingungen in dem Kontakt ein hochfrequenter Wechselstrom auftreten sollte, dessen Frequenz durch die Spannung $U_s$ am Kontakt gemäß

$$\nu_J = \frac{2eU_s}{h} \qquad (3\text{–}20)$$

festgelegt wird. Auch dieser Josephson-Wechselstrom konnte kurze Zeit nach der theoretischen Voraussage zunächst indirekt und dann sehr unmittelbar nachgewiesen werden.

Alle Josephson-Effekte, sowohl die mit dem Gleich- als auch die mit dem Wechselstrom verknüpften, hängen, wie wir sehen werden, entscheidend von Phasenbeziehungen in und zwischen den Cooper-Paarsystemen ab und beweisen damit die strenge Phasenkorrelation im supraleitenden Zustand. Über ihre Bedeutung für die Supraleitung hinaus faszinieren die Überlegungen und Experimente zu diesen Effekten durch ihre physikalische Eleganz.

### 3.4.1. Der Josephon-Gleichstrom

Die Aussage, daß durch eine dünne Isolierschicht ein Suprastrom fließen kann, ist nach Abb. 37 einleuchtend. Die große Bedeutung dieser Aussage wird erst klar, wenn wir den Einfluß eines äußeren Magnetfeldes parallel zur Isolierschicht auf diesen Josephson-Gleichstrom betrachten. Es zeigt sich nämlich, daß der Maximalwert des Josephson-Stromes in sehr charakteristischer Weise von der Größe des Magnetfeldes abhängt. In Abb. 39 ist eine solche Feldabhängigkeit von $I_{s\,max}$ dargestellt [40]. Es ist hier der maximale Suprastrom durch einen Josephson-Kontakt als Funktion eines äußeren Magnetfeldes aufgetragen. Eine quantitative Analyse zeigt, daß die Nullstellen des Stromes gerade bei den Magnetfeldern auftreten, für die in der Tunnelanordnung ganzzahlige Vielfache des elementaren Flußquants vorliegen. Zudem hat die dargestellte Abhängigkeit des maximalen Josephson-Stromes große Ähnlichkeit mit einer Interferenzfigur, wie sie etwa bei dem Durchgang einer Welle durch einen Spalt entsteht.

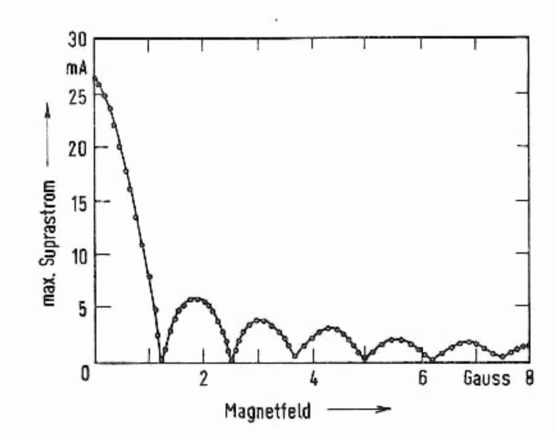



Abb. 39. Abhängigkeit des maximalen Josephson-Stromes von einem Magnetfeld parallel zur Isolierschicht eines Tunnelkontaktes Sn – SnO – Sn (nach [40]).

Wie können wir nun alle diese experimentellen Beobachtungen und ihre inneren Zusammenhänge verstehen? Um diese Frage zu beantworten müssen wir etwas weiter ausholen. Wir betrachten zunächst noch einmal den Josephson-Kontakt ohne äußeres Magnetfeld. Wir können einen solchen Kontakt in folgender Weise charakterisieren. In den Supraleitern 1 und 2 haben wir je ein Copper-Paarsystem mit strenger Phasenkorrelation. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß unser Kontakt aus zwei gleichen Supraleitern aufgebaut ist, d.h. die Cooper-Paarsysteme 1 und 2 sind gleich. Wenn die beiden Systeme völlig getrennt sind, befinden sie sich in einem wohldefinierten quantenmechanischen Zustand. Da es sich um gleiche Systeme handelt, dürfen wir annehmen, daß sie sich unter gleichen Bedingungen im gleichen Zustand befinden. Diesem Zustand können wir bis auf eine Konstante die Energie $E$ zuschreiben[1)]. Jeder quantenmechanische Zustand mit der

[1] Da wir im folgenden nur Energiedifferenzen als die physikalisch relevanten Größen betrachten werden, ist die Wahl der Konstanten ohne Belang.

Energie $E$ hat eine „innere Frequenz“ $\nu = E/h$. Wir können daher die Cooper-Paarsysteme mit schwingenden Pendeln vergleichen. Diese Analogie läßt sich sehr weit führen und kann ein gewisses Verständnis der Vorgänge im Tunnelkontakt vermitteln.

Bringen wir die Supraleiter nun über eine sehr dünne Isolierschicht in Kontakt, so können sie, wie wir sagten, Cooper-Paare austauschen. Die beiden Systeme werden durch diesen Austausch von Cooper-Paaren gekoppelt. Die Kopplung ist aber sehr schwach, da die Wahrscheinlichkeit für das Tunneln von Paaren auch durch eine sehr dünne Isolierschicht sehr klein ist.

In dieser schwachen Kopplung von zwei Cooper-Paarsystemen liegt die Besonderheit solcher Tunnelanordnungen. Man kann diese schwache Kopplung auch auf andere Weise erreichen. Drückt man z.B. eine sehr feine Spitze eines Supraleiters auf eine supraleitende Fläche, so erhält man eine Übergangszone mit sehr kleinem Querschnitt. Auch sie stellt eine schwache Kopplung der beiden Supraleiter dar. Man nennt solche Anordnungen „weak links“. Für eine quantitative Beschreibung ist die Isolierschicht mit homogener Dicke die einfachste Anordnung. Wir werden uns deshalb hier für die weitere Behandlung auf solche Tunnelkontakte beschränken.

Die Kopplung bewirkt nun im allgemeinen, daß sich die Zustände der beiden Systeme – eben durch den Austauschprozess – zeitlich verändern. Dabei ist die Phasendifferenz zwischen den Systemen entscheidend für die Größe und die Richtung des Austausches. Von Josephson wurde für einen Tunnelkontakt angegeben:

$$I_s = I_{s\,max} \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \qquad (3\text{–}21)$$

Dabei ist $I_{s\,max}$ der maximale Josephson-Gleichstrom durch den Kontakt. Seine Größe ist ausschließlich durch die Eigenschaften der Isolierschicht (z.B. Breite und Höhe der Barriere) bestimmt. $\varphi_1$ und $\varphi_2$ sind die Phasen der beiden Cooper-Paarsysteme links und rechts von der Barriere. Wir können die Gleichung (3–21) auch für die Stromdichte schreiben:

$$j_s = j_{s\,max} \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \qquad (3\text{–}22)$$

Der Gesamtstrom $I_s$ ergibt sich dann aus der Integration der Stromdichte über die gesamte Fläche $F$ des Kontaktes. Im Falle homogener Stromdichte gilt:

$$I_s = j_s \cdot F \qquad (3\text{–}23)$$

Wir wollen uns die Aussage der Gleichung (3–21), für die wegen ihrer Bedeutung in Anhang A eine einfache Ableitung gegeben ist, anhand der Analogie zwischen den Cooper-Paarsystemen und Pendeln veranschaulichen. Die Kopplung der Pendel kann auf irgendeine Weise, z.B. durch eine sehr schwache Feder, erfolgen. Die Kopplung führt dazu, daß die Pendel gegenseitig ihre Schwingungen „spüren“. Lenken wir das Pendel 1 aus und lassen es los, so haben wir als Anfangsbedingung im Pendel 1 Schwingungsenergie, während das Pendel 2 noch keine Energie besitzt, da es in Ruhe und praktisch nicht ausgelenkt ist. Die Erfahrung zeigt nun, daß das Pendel 2 durch die Schwingung von Pendel 1 „angeregt“ wird. Das heißt in unserer Sprache: Durch die Kopplung wird Schwingungs-

energie ausgetauscht. In dem Beispiel unserer beiden Pendel mit gleicher Frequenz geht die gesamte Schwingungsenergie von 1 auf 2 über. Dann beginnt ein Energieaustausch in der anderen Richtung, nämlich von 2 nach 1, Pendel 2 regt jetzt Pendel 1 an. Das Entscheidende für unsere Überlegungen liegt nun in der Phasenbeziehung der Schwingungen. Die ausgetauschte Energie geht von 1 nach 2, wenn die Schwingung von 1 derjenigen von 2 um eine Phasendifferenz $\Delta\varphi$ mit $0 < \Delta\varphi < \pi$ *voraus*läuft[1]. Der maximale Energiestrom tritt bei $\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$ auf. Läuft dagegen das Pendel 2 dem Pendel 1 voraus so wird Energie von 2 nach 1 ausgetauscht. Dies können wir nun hinsichtlich der Phasendifferenz in zweierlei Weise ausdrücken. Wir können sagen, die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ ist in diesem Fall negativ. Das ist aber gleichbedeutend damit, daß wir eine positive Phasendifferenz annehmen, die nun aber zwischen $\pi$ und $2\pi$, oder ganzen Vielfachen dieser Grenzen, liegt.

Auch in dem mechanischen Beispiel ist die Einstellung beliebiger Phasendifferenzen und die Beobachtung des zugehörigen Energiestromes nicht leicht. Einfach sind nur die Grenzfälle. Für $\Delta\varphi$ gleich $0, \pi, 2\pi \ldots$ haben wir keinen Energiestrom bei gleicher Amplitude der Pendel. In einem Fall schwingen die Pendel gleichphasig und im anderen exakt gegenphasig. Beides sind für gleichen Energieinhalt (gleiche Maximalamplitude) stationäre Zustände. Haben wir dagegen Phasendifferenzen von $(2n + 1)\,\pi/2$ so wird Energie (maximal) ausgetauscht, wobei für gerade $n$ der Austausch von 1 nach 2 und für ungerade $n$ von 2 nach 1 erfolgt[2].

Dem Energiestrom unseres mechanischen Modells entspricht der Austausch von Cooper-Paaren durch den Tunnelkontakt. Dabei hat das mechanische Modell noch den entscheidenden Nachteil, daß die Energie des jeweils anregenden Pendels beim Austausch verbraucht wird. Ein analoger Effekt (Abnahme der Cooper-Paardichte auf einer Seite des Kontaktes) tritt bei den Cooper-Paaren deshalb nicht auf, weil wir unseren Tunnelkontakt mit einer Batterie verbunden haben. Die Batterie kann über den Außenkreis Elektronen nachliefern, die im Supraleiter zu Cooper-Paaren werden können. Diesen Nachteil unseres Modells können wir leicht beseitigen, indem wir den Pendeln einen inneren Mechanismus einbauen, der eine abströmende Energie ergänzt und eine zuströmende Energie absorbiert, mit anderen Worten die Pendel auf konstanter Amplitude hält. Ein solcher Mechanismus ist nicht allzuschwer zu erfinden.

---

1 Ebenso wird Energie von 1 nach 2 fließen, wenn gilt:

$$2n\pi < \Delta\varphi < (2n + 1)\,\pi$$

Für den maximalen Strom erhalten wir:

$$\Delta\varphi = (2n + 1)\frac{\pi}{2}$$

2 Es ist natürlich fraglich, ob ein solches mechanisches Modell anschaulicher ist als die Gleichungen, die das System beschreiben. Was wir als anschaulich empfinden, wird fast ausschließlich davon bestimmt, mit welchen Gegenständen wir besonders vertraut sind. Der Elektrotechniker z.B. wird zweifellos die mechanischen Pendel durch schwach gekoppelte Schwingkreise ersetzen, für die in der Tat manche experimentellen Bedingungen leichter realisiert werden können.

Für uns ist wichtig, daß wir einen Energiestrom feststellen, der von der Phasendifferenz der Schwingungen beider Pendel abhängt. Analog sind die Verhältnisse an unserem Tunnelkontakt. Der Austausch der Cooper-Paare hängt von der Phasendifferenz der inneren Schwingungen der Systeme 1 und 2 ab. Dies ist die Aussage der Gleichung (3–21). Ein Suprastrom von 1 nach 2 findet statt, wenn die Phasendifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ zwischen o und $\pi$ (bzw. $n \cdot 2\pi$ und $(2n+1)\pi$) liegt. Für $\Delta\varphi = 0$ und $\Delta\varphi = n\pi$ fließt kein Nettostrom an Cooper-Paaren. Entsprechend wird für Phasendifferenzen $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ zwischen $\pi$ und $2\pi$ (sowie den entsprechenden Vielfachen) ein Cooper-Paarstrom von 2 nach 1 fließen. Die Größe des Suprastromes wird eben von Gleichung (3–21) geregelt.

Es sei nachdrücklich erwähnt, daß die Analogie zu einem mechanischen Modell keinen Beweis für die Gleichung (3–21) darstellt. Es sollte lediglich gezeigt werden, daß eine Beziehung der Art von Gleichung (3–21) nicht so ungewöhnlich ist, wie es zunächst erscheinen mag. Wir müssen nur Ernst mit der Vorstellung machen, daß unsere Cooper-Paare eine wohldefinierte Phase haben.

Nun kommen wir zum Einfluß eines Magnetfeldes zurück. Hier werden quantitative Überlegungen nötig. Zunächst müssen wir aber einsehen, daß die Phasenbeziehung zwischen unseren Cooper-Paarsystemen durch ein Magnetfeld in der Isolierschicht überhaupt beeinflußt werden kann. Dann müssen wir versuchen, diese Änderung der Phase durch das Magnetfeld quantitativ zu erfassen.

Um zu verstehen, daß das Magnetfeld einen Einfluß auf die Phasendifferenz von Cooper-Paaren haben kann, erinnern wir an die in Abschn. 3.2 bereits benötigte quantenmechanische Regel, wonach wir bei der Bewegung eines geladenen Teilchens im Magnetfeld zwei impulsartige Größen unterscheiden müssen, nämlich den Impuls $\vec{p}$ der Wellenfunktion des Teilchens und den Impuls $m\vec{v}$. Beide Größen sind verknüpft durch die Gl. (3–7):

$$m\vec{v} = \vec{p} + q\vec{A}$$

$m$, $\vec{v}$ und $q$ sind die Masse, die Geschwindigkeit und die Ladung des Teilchens. $\vec{p}$ ist der „kanonische Impuls", der die Wellenlänge $\lambda = h/|\vec{p}|$ bestimmt und bei Quantenbedingungen in Erscheinung tritt. $\vec{A}$ ist das sog. Vektorpotential, das mit dem Magnetfeld $\vec{B}$ über $\mathrm{rot}\,\vec{A} = \vec{B}$ verknüpft ist. Für unsere Cooper-Paare lautet diese Beziehung:

$$2m \cdot \vec{v} = \vec{p} - 2e \cdot \vec{A} \tag{3–24}$$

Das Vorzeichen der Ladung ist für die folgenden Überlegungen nicht entscheidend.

Halten wir nun eine der drei Größen konstant, z.B. den kanonischen Impuls $\vec{p}$, so muß der kinetische Impuls $2m\vec{v}$, der ja mit der Stromdichte $\vec{j}_s$ verknüpft ist, mit $\vec{A}$ variieren. Legen wir dagegen den kinetischen Impuls $2m\vec{v}$ fest, so wird $\vec{p}$ und damit die Wellenlänge $\lambda = h/|\vec{p}|$ von $\vec{A}$ abhängen.

Diese Möglichkeit, die Wellenlänge eines geladenen Teilchens durch ein Vektorpotential zu verändern, wurde ganz unabhängig von der Supraleitung in sehr schönen Experimenten mit Elektronenwellen im Vakuum von Möllenstedt und Mitarbeitern untersucht [41].

Wir wollen das Wesentliche dieser Experimente kurz besprechen, weil es zum Verständnis der Verhältnisse an einem Josephson-Kontakt beitragen kann.

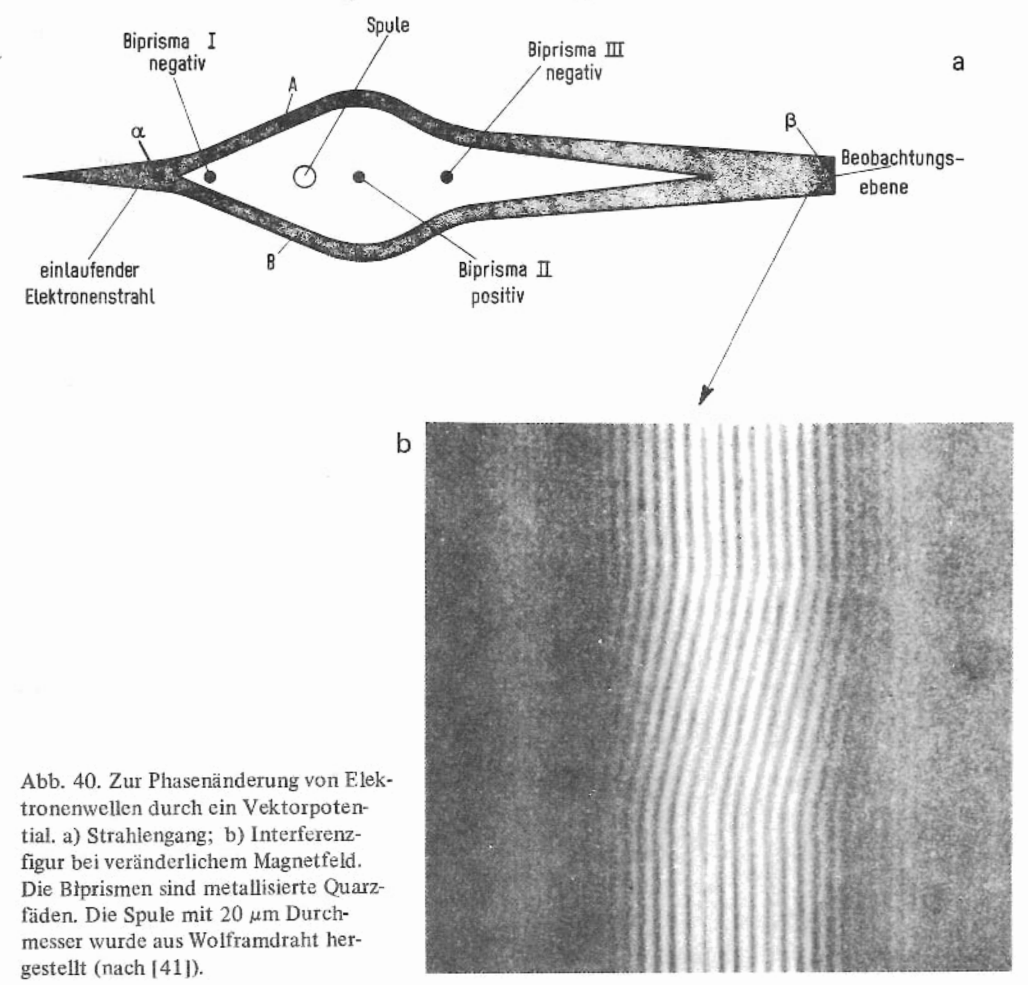



Abb. 40. Zur Phasenänderung von Elektronenwellen durch ein Vektorpotential. a) Strahlengang; b) Interferenzfigur bei veränderlichem Magnetfeld. Die Biprismen sind metallisierte Quarzfäden. Die Spule mit 20 μm Durchmesser wurde aus Wolframdraht hergestellt (nach [41]).

Möllenstedt und Mitarbeiter zerlegten einen Elektronenstrahl[1] in zwei Teilbündel, die sie auf gegenüberliegenden Seiten um eine winzige Spule (Durchmesser ca. 20 μm) herumführten und anschließend zu einem Interferenzstreifensystem überlagerten. Sie erhielten das bekannte Interferenzmuster des Doppelspaltes. Das für unsere Überlegungen entscheidende Experiment besteht nun darin, daß man das Interfrequenzstreifensystem bei verschiedenen Magnetfeldern in der Spule aufnimmt. Es ergibt sich eine Verschiebung des Streifensystems bei Änderung des Magnetfeldes. Dies bedeutet, daß die Phasendifferenz der beiden Teilbündel durch das Magnetfeld in der Spule verändert wird. Abb. 40 zeigt

---

[1] Wie bei optischen Interferenzen müssen für die Strahlgeometrie bestimmte Bedingungen, die Kohärenzbedingungen, eingehalten werden, um eine gute Interferenzfigur zu erhalten.

die Anordnung schematisch (Teilbild a) und eine Aufnahme des Streifensystems (Teilbild b). Dabei wurde der Film während der Änderung des Magnetfeldes senkrecht zum Streifensystem bewegt. Man sieht deutlich die Verschiebung des Streifensystems[1]. Sie beträgt für die gesamte Feldänderung in Abb. 40b etwa drei volle Perioden, d.h., daß die Phasendifferenz der Teilbündel in diesem Experiment um etwa $3 \cdot 2\pi$ durch das Magnetfeld geändert wurde.

Die quantitative Auswertung liefert eine Phasenverschiebung um $2\pi$ (Verschiebung des Streifensystems um eine volle Periode) bei einer Änderung des magnetischen Flusses $\Phi$ in der Spule um den Wert $\Delta\Phi = h/e$. Dieses Ergebnis wird aus Gleichung (3–7) leicht verständlich. Wir haben bei der Anordnung in Abb. 40a längs des Weges der Elektronen keinerlei Magnetfeld. Das Magnetfeld einer langen Spule ist beliebig gut auf das Innere der Spule beschränkt. Die rückläufigen Feldlinien werden in dem vorliegenden Experiment durch ein Joch aus magnetischem Material geführt. Außerdem haben wir bei konstantem $\vec{B}$ in der Spule keine zusätzlichen elektrischen Felder. Wir dürfen demnach sagen, daß $m \cdot \vec{v} = \text{const}$ gilt, da durch das Magnetfeld in der Spule keinerlei Kräfte auf die Elektronen ausgeübt werden[2]. Es gilt dann:

$$\vec{p} = \text{const} + e \cdot \vec{A} \tag{3–25}$$

Nun berechnen wir die Phasendifferenz $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ der beiden Teilbündel aufgrund des Magnetfeldes $\vec{B}$ in der Spule. Die Phasendifferenz zwischen zwei Punkten 1 und 2 längs des Weges der Welle erhält man aus:

$$\Delta\varphi_{21} = 2\pi \int_1^2 \frac{|\mathrm{d}s|}{\lambda} = \frac{2\pi}{h} \int_1^2 \vec{p}\,\mathrm{d}\vec{s} \;{}^{3)}. \tag{3–26}$$

oder:

$$\Delta\varphi_{21} = \frac{2\pi e}{h} \int_1^2 \vec{A}\,\mathrm{d}\vec{s} \tag{3–27}$$

Gehen wir davon aus, daß beim Punkt $\alpha$ in Abb. 40 die Phasendifferenz zwischen den Teilbündeln null ist, so können wir die Phasendifferenz im Punkt $\beta$ bestimmen. Es ist

---

1 Die Tatsache, daß hier eine zeitliche Änderung von $\vec{B}$ während der Aufnahme des Streifensystems vorlag, ist nicht entscheidend. Zu jedem $\vec{B}$ gehört ein ganz bestimmtes zeitlich konstantes Interferenzstreifensystem. Auch ein zeitlich konstantes $\vec{B}$ in der Spule verändert über das zugehörige Vektorpotential $\vec{A}$ die Phasenbeziehung der beiden Teilbündel.

2 Die elektrostatischen Kräfte der Biprismen werden bei diesem Versuch konstant gehalten.

3 Aus Abb. 18 wird ersichtlich, daß längs einer ebenen Welle die räumliche Phasendifferenz zwischen zwei Punkten $x_1$ und $x_2$ gleich ist:

$$\Delta\varphi(x_2, x_1) = \frac{x_2 - x_1}{\lambda} \cdot 2\pi$$

Da wir den gesamten Integrationsweg so wählen können, daß stets $\vec{p}$ parallel zu $\vec{ds}$ ist, wird:

$$\int_1^2 \vec{p}\,\mathrm{d}\vec{s} = \int_1^2 |\vec{p}|\,|\mathrm{d}\vec{s}|$$

für die Teilbündel A und B

$$\Delta\varphi_{\beta\alpha}^{A} = \frac{2\pi e}{h} \int_{\alpha}^{\beta} \vec{A}\, d\vec{s}_A \qquad (3-28)$$

und ebenso:

$$\Delta\varphi_{\beta\alpha}^{B} = \frac{2\pi e}{h} \int_{\alpha}^{\beta} \vec{A}\, d\vec{s}_B \qquad (3-29)$$

Daraus erhält man für die Phasendifferenz der Teilbündel A und B gegeneinander im Punkte $\beta$:

$$\Delta\varphi_{AB}(\beta) = \Delta\varphi_{\beta\alpha}^{A} - \Delta\varphi_{\beta\alpha}^{B} = \frac{2\pi e}{h} \left\{ \int_{\alpha}^{\beta} \vec{A}\, d\vec{s}_A - \int_{\alpha}^{\beta} \vec{A}\, d\vec{s}_B \right\} \qquad (3-30)$$

Durch Umkehr des Integrationsweges für Teilbündel B ergibt dies:

$$\Delta\varphi_{AB}(\beta) = \frac{2\pi e}{h} \left\{ \int_{\alpha}^{\beta} \vec{A}\, d\vec{s}_A + \int_{\beta}^{\alpha} \vec{A}\, d\vec{s}_B \right\} = \frac{2\pi e}{h} \oint_{C} \vec{A}\, d\vec{s} \qquad (3-31)$$

Das Integral über $\vec{A}$ auf einem geschlossenen Weg $C$ kann man in ein Flächenintegral umwandeln über eine Fläche, die von $C$ berandet wird (Stokesscher Satz). Damit erhalten wir:

$$\Delta\varphi_{AB}(\beta) = \frac{2\pi e}{h} \oint_{C} \vec{A}\, d\vec{s} = \frac{2\pi e}{h} \int_{F} \operatorname{rot}\vec{A}\, d\vec{f} = \frac{2\pi e}{h} \int \vec{B}\, d\vec{f} =$$

$$= \frac{2\pi e}{h} \Phi_F \qquad (3-32)$$

Die Phasendifferenz ist proportional zum magnetischen Fluß, der von den Teilbündeln A und B umschlossen wird. Für einen Fluß $h/e$ oder ganzen Vielfachen davon wird die Phasendifferenz gerade $2\pi$ oder $n \cdot 2\pi$. Das bedeutet aber gerade, daß bei einer Änderung des magnetischen Flusses um $h/e$ eine Verschiebung des Interferenzstreifensystems um eine volle Periode auftritt, weil bei dieser Änderung sich die Phasendifferenz der Teilbündel um $2\pi$ ändert[1].

Wir haben dieses Interferenzexperiment mit Elektronenwellen so ausführlich behandelt, weil grundsätzlich gleiche Überlegungen auch für die Berechnung der Phasenänderung von Cooper-Paarwellen in einem Josephson-Kontakt angewendet werden können.

---

[1] Da F. London noch annehmen mußte, daß der Suprastrom von Einzelelektronen getragen wird, kam er über die Forderung $\Delta\varphi = n \cdot 2\pi$ für einen vollen Umlauf der Wellenfunktion der supraleitenden Elektronen in einem Ring, die unserer Quantisierungsbedingung in Abschn. 3.2 entspricht, zu einem elementaren Flußquant $\Phi_0^L = h/e$.

In Abb. 41 ist ein Josephson-Kontakt schematisch dargestellt. Der Josephson-Gleichstrom fließt in der $x$-Richtung. Die Isolierschicht liegt in der $y$-$z$-Ebene und hat die Dicke $d$. Höhe und Breite des Tunnelkontaktes sind $a$ und $b$. Das Magnetfeld liegt in der $y$-Richtung ($\vec{B} = \{0, B_y, 0\}$). In der Isolierschicht ist das Magnetfeld homogen. In den angrenzenden Supraleitern, die wir der Einfachheit halber als gleich annehmen, fällt das Magnetfeld wegen der Abschirmung (s. Abschn. 5.1.2) in einer sehr dünnen Schicht ab. Wir können dieses rasch abfallende Feld für die Rechnung durch eine Stufenfunktion ersetzen, indem wir bis zu einer „Eindringtiefe $\lambda$" das konstante Feld $\vec{B}$ und tiefer in den Supraleitern das Feld null annehmen (siehe Abb. 41).

Wir haben nun nach der Phasendifferenz zwischen zwei Punkten 1 und 2 (links und rechts von der Isolierschicht) zu fragen. Wir legen die Punkte so, daß ihre Verbindungslinie parallel zur $x$-Richtung ist. Haben wir die Phasendifferenz für diese Punkte bestimmt, so können wir über Gl. (3–22) die Suprastromdichte und mit einer Integration über diese Stromdichte, die natürlich mit der Lage der Punkte variieren wird, den gesamten Josephson-Gleichstrom durch den Kontakt berechnen.

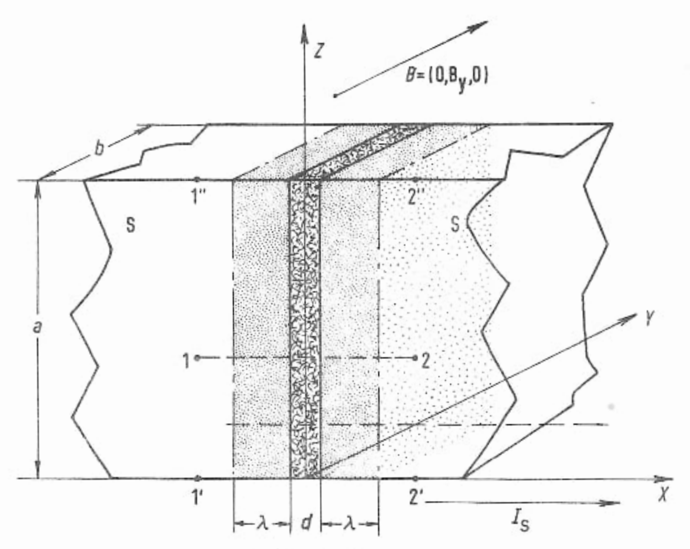



Abb. 41. Tunnelkontakt mit Magnetfeld.
Die Dicke der Isolierschicht $d \simeq 10$ Å ist im Vergleich zur Eindringtiefe $\lambda \simeq 500$ Å stark vergrößert gezeichnet.

Um den Einfluß des Magnetfeldes zu finden müssen wir auch hier von Gleichung (3–7) ausgehen. Wir benötigen also das Vektorpotential $\vec{A}$, das über rot $\vec{A} = \vec{B}$ das angenommene Magnetfeld liefert. Man überzeugt sich leicht anhand der Rechenregel in Abschn. 3.2, Seite 52, Fußnote, daß $\vec{A} = \{0, 0, x \cdot B_y\}$ das Feld $B = \{0, B_y, 0\}$ beschreibt[1]. Diese Darstellung ist für den Bereich $|x| < \frac{d}{2} + \lambda$, also dort, wo wir ein homogenes Feld ange-

---

1 Diese Darstellung ist nicht zwingend. Ebenso geben $\vec{A} = \{z \cdot B_y, 0, 0\}$ und $\vec{A} = \{-\frac{1}{2} z \cdot B_y, 0, +\frac{1}{2} x \cdot B_y\}$ das Feld $\vec{B} = \{0, B_y, 0\}$

nommen haben, richtig. Für das feldfreie Innere des Supraleiters behält $\vec{A}$ bei der hier vorliegenden Geometrie den Wert, den es am Rande des von $\vec{B}$ durchsetzten Gebietes hat[1]. Da uns nur der Beitrag des Magnetfeldes, oder besser gesagt des zu dem angenommenen Magnetfeld gehörenden Vektorpotentials, zur Phasendifferenz interessiert, können wir die nicht mit dem Magnetfeld verknüpften Phasendifferenzen als konstant annehmen und etwa für die Punkte $1'$ und $2'$ bei $z = 0$ gleich $\Delta\varphi_0$ setzen.

Bei der Wahl unseres Vektorpotentials erhalten wir für die Integration von $\vec{A}$ längs einer Geraden parallel zu $x$ keinen Beitrag, da $\vec{A}$ keine Komponente in der $x$-Richtung hat. Wohl aber haben wir Phasendifferenzen zwischen $1'$ und $1$ sowie zwischen $2'$ und $2$. Wir erhalten für das aus Abb. 41 ersichtliche Koordinatensystem[2]:

$$\Delta\varphi_{11'} = \frac{4\pi e}{h}\int_{1'}^{1}\vec{A}\,d\vec{s} = -(\lambda + \frac{d}{2})\,z\cdot B_y\cdot\frac{4\pi e}{h} \tag{3–33}$$

$$\Delta\varphi_{22'} = \frac{4\pi e}{h}\int_{2'}^{2}\vec{A}\,d\vec{s} = (\lambda + \frac{d}{2})\,z\cdot B_y\cdot\frac{4\pi e}{h} \tag{3–34}$$

Der Faktor $\frac{4\pi e}{h}$ ergibt sich wie in den Gleichungen (3–26) und (3–27), wobei nun wegen der Cooper-Paare als Teilchen statt $e$ für die Ladung $2e$ angesetzt werden muß. Damit wird der Beitrag des Vektorpotentials zur Phasendifferenz $\Delta\varphi_{21}(\vec{A})$

$$\Delta\varphi_{21}(A) = \Delta\varphi_{22'} - \Delta\varphi_{11'} = (2\lambda + d)z\cdot B_y\cdot\frac{4\pi e}{h} = \frac{4\pi e}{h}\cdot\Phi(z) \tag{3–35}$$

Wobei $\Phi(z)$ der magnetische Fluß ist, der durch die Fläche $1'\,1\,2\,2'$ des Kontaktes geht.

Das Entscheidende ist nun, daß die Phasendifferenz linear mit $z$ ansteigt. Wir erhalten:

$$\Delta\varphi_{ges}(z) = \Delta\varphi_0 + \frac{2\pi\cdot 2e}{h}\,\Phi(z) \tag{3–36}$$

Die Stromdichte

$$j_s(z) = j_{s\,max}\cdot\sin\left\{\Delta\varphi_0 + \frac{2\pi\cdot 2e}{h}\,\Phi(z)\right\} \tag{3–37}$$

wird also von $z$ abhängig. Insbesondere wird die vom Magnetfeld bedingte maximale Phasendifferenz:

$$\Delta\varphi_{max}(\vec{A}) = \frac{2\pi\,2e}{h}\,\Phi(a) \tag{3–38}$$

---

1 Es muß auch hier gelten, daß auf einem geschlossenen Weg $C$ das $\oint_C \vec{A}\,ds = \Phi$ (Fluß durch die von $C$ berandete Fläche), wird. Dies ist gerade erfüllt, wenn wir für $\vec{A}$ im feldfreien Inneren der Supraleiter den Wert am Rand dieses Bereiches annehmen.

2 Das Endergebnis unserer Überlegungen hängt nicht von der Wahl des Koordinatensystems und der speziellen Darstellung des Vektorpotentials ab. Lediglich die Einzelbeiträge zu den Phasenbeziehungen hängen davon ab.

Wird dabei $\Phi(a) = \Phi_0 = \dfrac{h}{2e}$, so verursacht das Magnetfeld einen Phasenunterschied zwischen den zwei Punkten $1''$ und $2''$ bei $z = a$ gegenüber dem Phasenunterschied zwischen den Punkten $1'$ und $2'$, der um $2\pi$, also um eine volle Periode größer ist.

Steigern wir nun in Gegenwart eines Magnetfeldes die Spannung $U_0$, so wird das System seine Phasen so einrichten, daß der zu dem jeweiligen Magnetfeld mögliche maximale Suprastrom fließen kann. Für den Fall $\Phi(a) = \dfrac{h}{2e}$ kann kein Josephson-Gleichstrom fließen, da unabhängig von $\Delta\varphi_0$ die Phase über die Höhe $a$ des Tunnelkontaktes um $2\pi$ geändert wird. Damit wird das Integral der Stromdichte über den Kontakt gleich null, weil die Stromdichte nach Gleichung (3–22) gleiche Beiträge von links nach rechts und von rechts nach links liefert. Die Verteilung der Stromdichte für diesen Fall ist in Abb. 42b

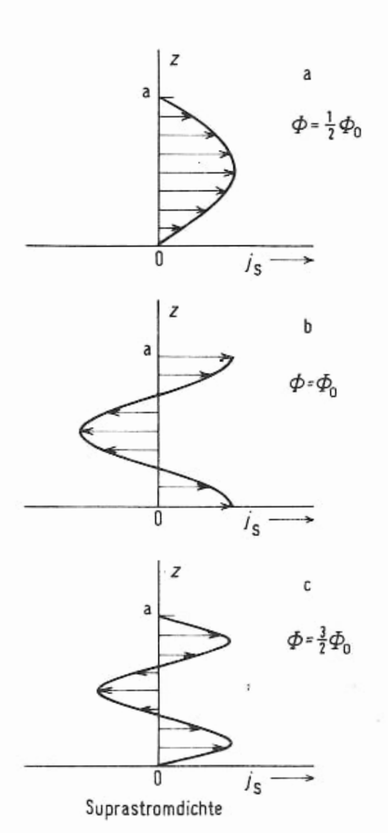



Abb. 42. Variation der Josephson-Suprastromdichte längs eines Kontaktes mit Magnetfeld.

dargestellt. In den Abb. 42a und 42c sind die Stromdichteverteilungen für $\Phi(a) = \dfrac{1}{2}\,\Phi_0$ und $\Phi(a) = \dfrac{3}{2}\,\Phi_0$ dargestellt. Man sieht aus diesen drei Beispielen, wie die in Abb.39 dargestellte Abhängigkeit entsteht.

Eine exakte Rechnung liefert für den maximalen Suprastrom als Funktion des magnetischen Flußes durch den Tunnelkontakt:

$$I_{s\,max}(B) = I_{s\,max}(0)\,\frac{\sin\dfrac{\pi\,\Phi(a)}{\Phi_0}}{\dfrac{\pi\,\Phi(a)}{\Phi_0}} \qquad (3\text{–}39)$$

$\Phi(a)$ ist dabei der vom Feld $\vec{B}$ in der ganzen Tunnelanordnung erzeugte magnetische Fluß und $\Phi_0$ ist das elementare Flußquant ($\Phi_0 = h/2e = 2 \cdot 10^{-7}$ Gauß $\cdot$ cm$^2$).

Die Nullstellen des Josephson-Gleichstroms liegen also bei den Feldern, für die $\Phi(a) = n\,\Phi_0$ wird. Im Beispiel der Abb.39 haben die Nullstellen einen Abstand von 1,25 Gauß auf der $\vec{B}$-Achse. Daraus ergibt sich eine effektive Fläche $F$ des Kontaktes (in der Bezeichnung von Abb. 41: $F = (2\lambda + d) \cdot a$ ) von etwa $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ cm$^2$ [1]. Die große Empfindlichkeit gegenüber äußeren Feldern wird wohl der Grund dafür gewesen sein, daß dieser Suprastrom und seine Eigenschaften erst nach der theoretischen Vorhersage durch Josephson experimentell gefunden worden sind.

Bevor wir zu einer sehr interessanten Variante dieses Experimentes, nämlich zum Verhalten eines Doppelkontaktes, übergehen, soll noch auf die formale Analogie zu entsprechenden optischen Interferenzanordnungen eingegangen werden. Lassen wir ein paralleles Lichtbündel[2] durch eine sehr schwach keilförmige Küvette fallen, so können wir etwa durch eine Variation des Luftdruckes in der Küvette gegenüber dem Außendruck erreichen, daß zwischen dem dünnen und dem dicken Ende der Küvette eine Phasendifferenz der Wellen auftritt. Hinter der Küvette vereinigen wir das Lichtbündel in der Brennebene einer Linse, d.h. wir erzeugen ein Bild der Lichtquelle. Die Intensität dieses Bildes hängt nun von der maximalen Phasendifferenz ab, die beim Durchgang des Bündels durch die Küvette auftritt. Ist diese Phasendifferenz gerade $2\pi$ oder ein ganzes Vielfaches von $2\pi$, so wird die Intensität im Bild gerade null. In der üblichen einfachen Sprechweise sagt man, daß quer zum Lichtbündel je zwei Wellen gefunden werden können, die gerade eine Phasendifferenz von $\pi$ haben und sich deshalb auslöschen. Man erhält als Funktion der maximalen Phasendifferenz eine Variation der Intensität des Bildes, die dem Quadrat der Kurve in Abb. 39 entspricht. Es ist sehr reizvoll, sich klar zu machen, wie weit die Analogien zwischen den Josephson-Gleichstromeffekten und den Interferenzerscheinungen bei Lichtquellen gehen.

Besonders eng sind diese Analogien bei einer Anordnung aus zwei Josephson-Tunnelkontakten. Die Abb. 43a zeigt einen solchen Doppelkontakt schematisch und die Abb. 43b gibt einen Eindruck davon, wie man einen solchen Doppelkontakt realisieren kann. Die von den beiden Supraleitern umschlossene Fläche ist $F$. Die wirksamen Flächen $f$ der beiden Josephson-Kontakte sind sehr viel kleiner als $F$. Ohne Magnetfeld kann durch die Anordnung ein maximaler Josephson-Gleichstrom fließen, der bei identischen Kontakten gerade gleich dem doppelten Maximalstrom des Einzelkontaktes ist. Legen wir nun ein Magnetfeld $\vec{B}$ senkrecht zur Fläche $F$ an, so wird dieses Magnetfeld zunächst durch

---

1 Die Eindringtiefe $\lambda$ beträgt bei dieser Anordnung etwa einige $10^{-6}$ cm.

2 Für eine gute Interferenzfigur muß das Bündel die sog. Kohärenzbedingungen erfüllen.

supraleitende Ringströme, die auch durch die Josephson-Kontakte fließen, abgeschirmt. Da diese Ströme aber wegen der Isolierschicht nur sehr kleine kritische Werte haben, kann das Magnetfeld in das Innere des Ringes eindringen und einen magnetischen Fluß durch $F$ erzeugen. Die Bedeutung der Tunnelkontakte liegt bei dieser Anordnung gerade darin, daß sie Flußwerte im Ring gestatten, die *keine* ganzzahligen Vielfachen von $\Phi_0$ sind[1]. Nun können wir wieder nach der Phasendifferenz zwischen zwei Punkten 1 und 2 diesseits und jenseits der Barriere fragen. Da die Fläche $F$ sehr viel größer ist als die wirksamen Flächen $f$ der Kontakte, können wir zunächst für kleine Magnetfelder die Phasenänderungen innerhalb der beiden Kontakte vernachlässigen. Wir bestimmen den Unterschied der

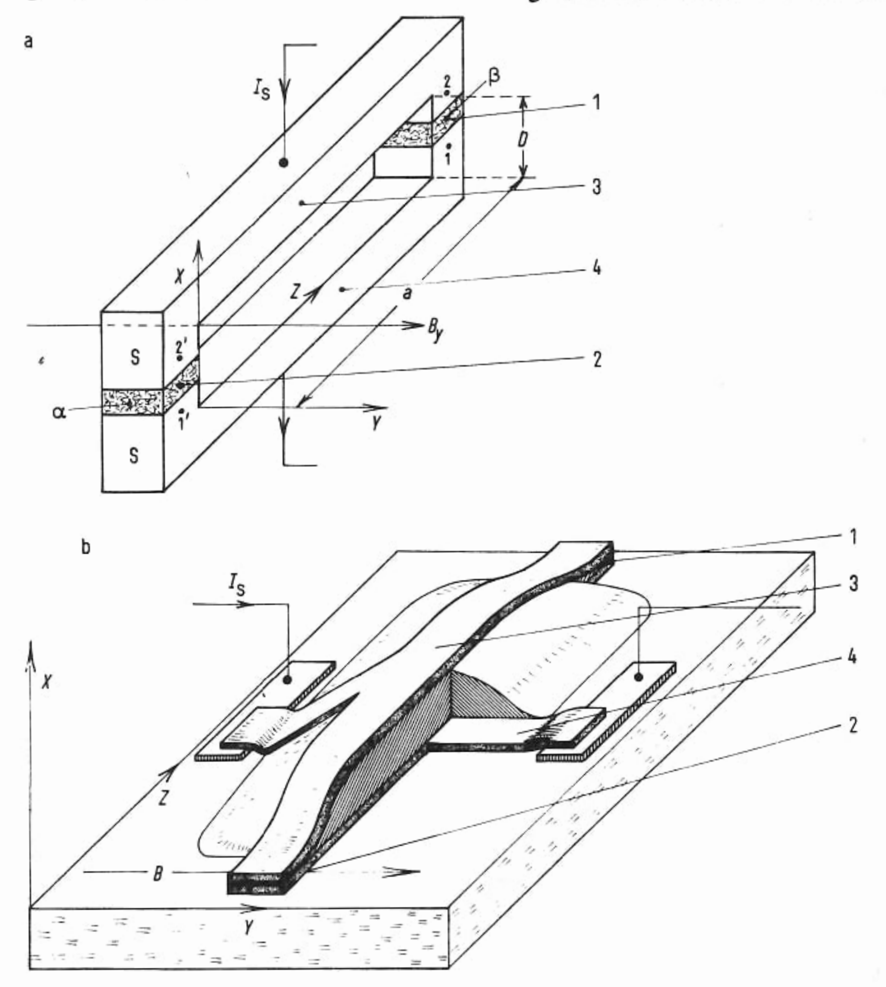



Abb. 43. Anordnung mit zwei parallelen Josephson-Kontakten.
1 u. 2: Isolierschichten (Dicke stark vergrößert)
3 u. 4: Supraleitende Schichten (Dicke ebenfalls stark vergrößert).

---

1 **Korrekter** müßten wir nach Abschn. 3.2 immer das Fluxoid betrachten. Wir vernachlässigen der Einfachheit halber den kleinen Beitrag der Abschirmströme.

Phasendifferenz zwischen $1 - 2$ und $1' - 2'$. Dabei können wir ebenso verfahren, wie bei den Einzelkontakten. Wir nehmen wieder an: $\vec{B} = \{0, B_y, 0\}$ und $\vec{A} = \{0, 0, x \cdot B_y\}$ Es wird hier[1]:

$$\Delta\varphi_{11'} = \frac{4\pi e}{h} \int \vec{A}\, d\vec{s} = \frac{4\pi e}{h} \cdot 0 \cdot a \cdot B_y = 0 \qquad (3\text{–}40)$$

$$\Delta\varphi_{22'} = \frac{4\pi e}{h} \int \vec{A}\, d\vec{s} = \frac{4\pi e}{h} D \cdot a \cdot B_y \qquad (3\text{–}41)$$

$$\Delta\varphi_{21} = \Delta\varphi_{22'} - \Delta\varphi_{11'} = \frac{4\pi e}{h} D \cdot a \cdot B_y = \frac{4\pi e}{h} \Phi_F \qquad (3\text{–}42)$$

Und wie beim Einzelkontakt:

$$\Delta\varphi_{ges} = \Delta\varphi_0 + \frac{2\pi \cdot 2e}{h} \Phi_F \qquad (3\text{–}43)$$

Nun erhalten wir den Gesamtstrom, indem wir die beiden Ströme durch die zwei Kontakte addieren. Dabei nehmen wir zunächst noch immer an, daß die Stromdichte über die einzelne Kontaktfläche konstant ist, da die Phasendifferenzen wegen der Kleinheit von $f$ vernachlässigt werden können. Die Ströme der Einzelkontakte $\alpha$ und $\beta$ sind:

$$\alpha:\ I_s = I_{smax} \sin \Delta\varphi_0 \qquad (3\text{–}44)$$

$$\beta:\ I_s = I_{smax} \sin \left\{\Delta\varphi_0 + \frac{2\pi\, 2e}{h} \Phi_F\right\} \qquad (3\text{–}45)$$

Und der Gesamtstrom wird damit:

$$I_{sges} = I_{smax} \left\{ \sin\Delta\varphi_0 + \sin\left(\Delta\varphi_0 + \frac{2\pi\, 2e}{h} \Phi_F\right) \right\} \qquad (3\text{–}46)$$

Da die Phasendifferenz $\Delta\varphi_0$ noch nicht festgelegt ist, ersetzen wir $\Delta\varphi_0$ durch:

$$\Delta\varphi_0{}^{\star} = \Delta\varphi_0 + \frac{\pi\, 2e}{h} \Phi_F \qquad (3\text{–}47)$$

Wir bekommen dann für den Gesamtstrom den übersichtlichen Ausdruck:

$$I_{sges} = 2 I_{smax} \sin\Delta\varphi_0{}^{\star} \cos \pi \frac{2e}{h} \Phi_F. \qquad (3\text{–}48)$$

---

[1] Wir dürfen hier auch den Einfluß der Eindringtiefe des Magnetfeldes vernachlässigen, weil die Änderung der effektiven Fläche $F$ durch das Eindringen des Feldes in die Supraleiter nur wenig verändert wird.

Steigern wir nun wie im Fall des Einzelkontaktes die Spannung $U_0$ im Außenkreis, so wird $\Delta\varphi_0{}^*$ sich so einstellen, daß der maximale Suprastrom unter den gegebenen Bedingungen fließen kann. $\sin\Delta\varphi_0{}^*$ kann aber nicht größer als 1 werden. Wir haben also eine periodische Variation von $I_{\text{sges}}$. Die Maxima liegen bei:

$$\Phi_F = n\frac{h}{2e} = n\,\Phi_0 \tag{3–49}$$

und die Nullstellen bei:

$$\Phi_F = (2n+1)\,\Phi_0/2 \tag{3–50}$$

Wenn wir nun auch noch die Änderung der Phasendifferenz innerhalb des einzelnen Kontaktes berücksichtigen, so überlagert sich die bekannte Stromvariation des Einzelkontaktes. Es wird:

$$I_{\text{sges}} = 2I_{\text{smax}}\,\frac{\sin\pi\dfrac{\Phi_f}{\Phi_0}}{\pi\dfrac{\Phi_f}{\Phi_0}}\cdot\cos\frac{\pi\,\Phi_F}{\Phi_0} \tag{3–51}$$

Diese Abhängigkeit des Josephson-Gleichstromes durch einen Doppelkontakt entspricht ganz der Interferenzstruktur, die eine Lichtwelle beim Durchgang durch einen Doppelspalt erzeugt.

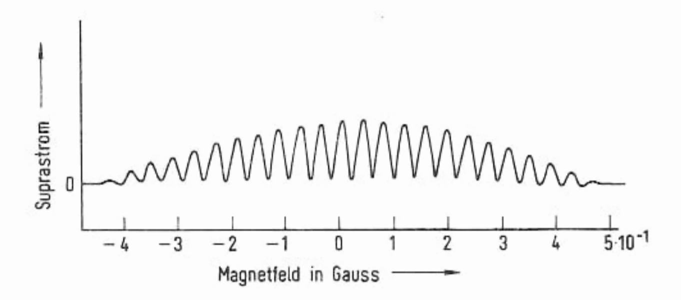



Abb. 44. Josephson-Strom durch einen Doppelkontakt in Abhängigkeit vom Magnetfeld (Registrierkurve).
Der maximale Suprastrom beträgt etwa 1 mA. Die Verschiebung des Nullpunktes wird durch ein Störfeld verursacht (nach [42]).

Da die Fläche $F$ sehr viel größer gemacht werden kann als die effektive Fläche eines Einzelkontaktes, ist die Struktur hinsichtlich des Magnetfeldes sehr viel feiner. Abb. 44 gibt ein Beispiel für die Variation des Josephson-Stromes durch einen Doppelkontakt in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld [42]. Die Periodenlänge ist hier ca. 40 mG. Das ent-

spricht einer effektiven Fläche $F$ von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ cm² [1]. Bei einer Fläche von 1 cm² genügt schon eine Änderung des Feldes um $2 \cdot 10^{-7}$ Gauß, um ein Flußquant durch $F$ zu erzeugen und damit eine Periode der Struktur zu durchlaufen. Deshalb sind derartige Doppelkontakte, die man auch „Quanteninterferometer" nennt, hochempfindliche Magnetfeldmeßgeräte (s. Abschn. 9.5.4).

In voller Analogie zu den Interferenzerscheinungen bei Lichtwellen kann man auch daran denken, Mehrfachkontakte zu verwenden. Mit wachsender Zahl der parallel geschalteten Kontakte werden die Maxima schärfer. Damit kann die Empfindlichkeit für Magnetfeldmessungen weiter gesteigert werden [43].

Die Experimente an Doppekontakten wurden bis zu Flächen $F \cong 3$ cm² durchgeführt und stets die Interferenzerscheinungen gefunden, die man für kohärente Wellen erwartet. Damit ist die strenge Phasenkorrelation der Cooper-Paarwellen über makroskopische Abstände sichergestellt.

### *3.4.2. Der Josephson-Wechselstrom*

Das Auftreten eines hochfrequenten Wechselstromes in einem Josephson-Kontakt, an dem eine Spannung $U_s \neq 0$ liegt, wird ebenfalls aus der Grundgleichung (3–21) verständlich, deren entscheidende Bedeutung schon die Josephson-Gleichstromexperimente erwiesen haben. Gl. (3–21) verknüpft einen Suprastrom durch den Kontakt mit der Phasendifferenz der beiden Cooper-Paarsysteme links und rechts von der Isolierschicht. Liegt nun eine elektrische Spannung $U_s$ am Kontakt, so bedeutet das für die Cooper-Paarsysteme eine Energiedifferenz $\Delta E = 2e \cdot U_s$. Ein Cooper-Paar kann beim Durchgang durch die Isolierschicht von der negativen zur positiven Seite gerade diesen Betrag der Energie aus der Spannung aufnehmen.

Die Energiedifferenz der beiden Cooper-Paarsysteme bedeutet aber nach den Regeln der Quantenmechanik eine Differenz $\Delta\nu$ der inneren Frequenzen der Systeme:

$$\Delta\nu = \frac{2e \cdot U_s}{h} \qquad (3\text{–}52)$$

Wenn die beiden Systeme mit verschiedenen, aber zeitlich konstanten Frequenzen schwingen, so ändert sich die Phase zwischen beiden linear mit der Zeit. Wie man sich leicht anhand von zwei Pendeln mit verschiedener Frequenz klarmacht, gilt für die Phasendifferenz $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = 2\pi\Delta\nu \cdot t = 2\pi \frac{2e \cdot U_s}{h} \cdot t \qquad (3\text{–}53)$$

---

[1] Solche nahezu idealen Abhängigkeiten für $I_s$ vom Magnetfeld erhält man nur wenn $L \cdot I_{s\,max} \ll \Phi_0$ ($L$ = Selbstinduktionskoeffizient des Ringes mit den beiden Kontakten), d.h. wenn die Abschirmung durch den Ring sehr klein ist.

Dabei haben wir angenommen, daß zur Zeit $t = 0$ auch $\Delta\varphi$ gleich null sein sollte. Diese Annahme bedeutet keinerlei Beschränkung, da es nur auf Differenzen ankommt. Es soll ausdrücklich erwähnt werden, daß Gl. (3–53) unabhängig ist von den Absolutwerten der Energien der beiden Cooper-Paarsysteme. Nur die Energiedifferenz ist von Bedeutung.

Wenn wir aber eine mit der Zeit linear anwachsende Phasendifferenz $\Delta\varphi$ haben, so wird aus Gl. (3–21) unmittelbar klar, daß in dem Kontakt ein Wechselstrom fließen muß. Für ihn gilt:

$$I_s = I_{smax} \sin\left(2\pi \frac{2e \cdot U_s}{h} \cdot t\right) \tag{3–54}$$

Die Frequenz dieses Wechselstroms wird also von der Spannung bestimmt, die an dem Kontakt liegt. Es sei schon hier die meßtechnische Bedeutung erwähnt. Da Frequenzmessungen heute die genauesten Messungen überhaupt darstellen, bietet der Josephson-Wechselstrom eine Möglichkeit, Spannungen (nämlich $U_s$) besonders genau zu messen.

Bei einer Spannung von 1 mV am Kontakt erhalten wir eine Frequenz dieses Wechselstromes

$$\nu_J = \frac{2e \cdot U_s}{h} = 4{,}85 \cdot 10^{11}\,\text{sec}^{-1} \tag{3–55}$$

Diese Frequenz entspricht einer elektromagnetischen Strahlung im Vakuum von etwa 600 $\mu$m, also einer sehr langwelligen Ultrarotstrahlung.

Die Schwierigkeit eines direkten Nachweises liegt nun weniger in der geringen Leistung dieser Strahlung als vielmehr darin, daß es schwierig ist, die Hochfrequenzleistung aus dem winzigen Tunnelkontakt in eine entsprechende Hochfrequenzleitung auszukoppeln. Die erste Bestätigung des Josephson-Wechselstromes erfolgte deshalb auch auf indirekte Weise [44]. Bringt man einen solchen Kontakt in das hochfrequente Wechselfeld eines schwingenden Mikrowellenhohlraumes, so beobachtet man in der Strom-Spannungs-Kennlinie charakteristische äquidistante Stufen. Ihr Abstand auf der Spannungsachse $\Delta U_s$ entspricht der Beziehung:

$$\frac{2e \cdot \Delta U_s}{h} = \nu_M \tag{3–56}$$

wobei $\nu_M$ die Frequenz des Hochfrequenzfeldes ist. Diese Stufen entstehen aus der Überlagerung von Josephson-Wechselstrom und Mikrowellenfeld. Immer dann, wenn die Frequenz des Josephson-Wechselstromes einem ganzen Vielfachen der Mikrowellenfrequenz entspricht, gibt die Überlagerung einen zusätzlichen Josephson-Gleichstrom, der die Treppenstruktur der Kennlinie verursacht.

Eine andere indirekte Bestätigung der Existenz eines Josephson-Wechselstromes wurde an Kontakten in einem kleinen statischen Magnetfeld gefunden. Hier konnten ohne Einstrahlung eines äußeren Hochfrequenzfeldes äquidistante Stufen in der Kennlinie bei kleinen Spannungen $U_s$ beobachtet werden [45]. Diese Stufen entsprechen Resonanzstellen des

Kontaktes. Die Tunnelanordnung entspricht einem Hohlraumresonator. Bei geeigneter Spannung $U_s$ und geeignetem Feld $\vec{B}$ passen die Stromdichteschwankungen des Josephson-Wechselstromes gerade in einen Schwingungsmod des Kontaktes. In diesem Resonanzfall wird der Strom besonders groß.

Ein erster mehr direkter Nachweis des Josephson-Wechselstromes gelang Giaever 1965 [46]. Wie wir schon erwähnten, liegt die Hauptschwierigkeit eines direkten Nachweises, etwa mit einer üblichen Hochfrequenzapparatur, in der Auskopplung der Leistung aus dem kleinen Tunnelkontakt. Giaever ging nun davon aus, daß eine zweite Tunnelanordnung, unmittelbar auf den Josephson-Kontakt gelegt, eine besonders günstige Ankopplung ergeben sollte.

Der Nachweis der ausgekoppelten Leistung erfolgt dabei in dem zweiten Tunnelkontakt über die Veränderung der Charakteristik des Tunnelstromes für Einzelelektronen durch ein eingestrahltes Hochfrequenzfeld, eben das Hochfrequenzfeld, das in dem Josephson-Kontakt erzeugt wird. Es war in den Jahren vorher gezeigt worden, daß ein Hochfrequenzfeld eine Struktur in die Kennlinie des Einzelelektronentunnelstromes bringt [47]. Dieser Einfluß eines Hochfrequenzfeldes ist nach dem in Abschn. 3.3.3 Gesagten, z.B. anhand der Abb. 32, sehr leicht verständlich. Die Elektronen können mit dem Hochfrequenzfeld dadurch wechselwirken, daß sie Schwingungsquanten des Feldes mit der Energie $E = h\nu_M$ aufnehmen oder abgeben. Das bedeutet, daß ein solcher von Photonen unterstützter (photon assisted) Tunnelprozess schon bei einer Spannung $U_s = \Delta_I + \Delta_{II} - h\nu_M$ einsetzen kann. Nimmt ein Elektron beim Tunnelprozess mehrere Photonen auf, was bei hoher Photonendichte – anders ausgedrückt, bei hoher Leistung des Hochfrequenzfeldes – auftreten kann, so erhält man eine Struktur in der Kennlinie mit dem charakteristischen Intervall der Spannung $U_s$:

$$\Delta U_s = \frac{h \cdot \nu_M}{e} \tag{3–57}$$

$h$ = Plancksche Konstante, $\nu_M$ = Frequenz des Hochfrequenzfeldes, $e$ = Elementarladung.

Man beachte, daß hier beim Einelektronentunneln die Elementarladung $e$ des Einzelelektrons auftritt.

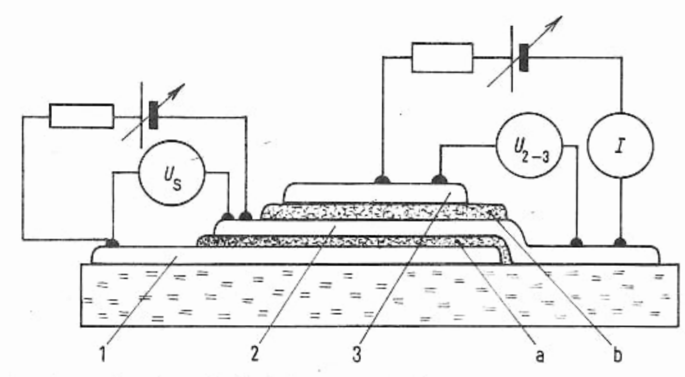



Abb. 45. Anordnung zum Nachweis des Josephson-Wechselstromes nach Giaever.
1, 2 u. 3 sind Sn-Schichten, *a* u. *b* sind Oxidschichten. Die Dicken von *a* und *b* sind so gewählt, daß 1 und 2 einen Josephson-Kontakt bilden und zwischen 2 und 3 keine Josephson-Ströme möglich sind (nach [46]).

Diesen Effekt nutzte Giaever für den Nachweis des Josephson-Wechselstromes aus. Seine Methode ist insofern direkter, als er die Hochfrequenzleistung aus dem Josephson-Kontakt abnimmt und in einem getrennten Kontakt nachweist. Er verwendete dazu eine Anordnung, die in Abb. 45 halb schematisch dargestellt ist. Zwischen den Zinnschichten 1 und 2 befindet sich eine sehr dünne Zinnoxidschicht. Damit ist dieser Übergang ein Josephson-Kontakt. Dagegen ist die Oxidschicht zwischen den Zinnschichten 2 und 3 so dick, daß keinerlei Josephson-Effekte an diesem Kontakt auftreten.

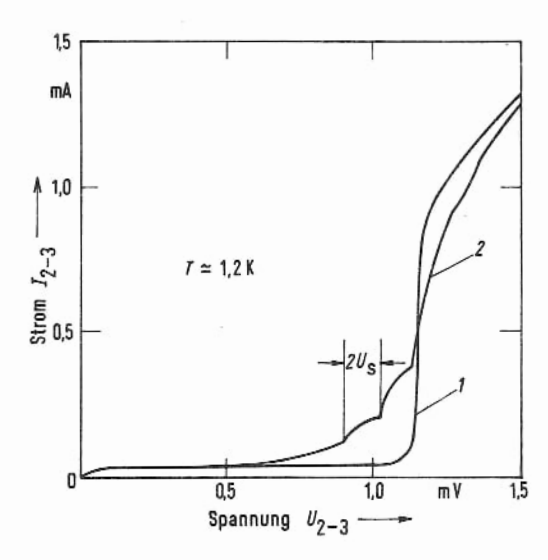



Abb. 46. Kennlinie des Kontaktes 2–3 aus Abb. 45.
Kurve *1* ohne Spannung an Kontakt 1–2,
Kurve *2* mit 0,055 mV an Kontakt 1–2

Man erhält am Kontakt 2–3 eine typische Einelektronenkennlinie, wenn man diesen Tunnelkontakt in der üblichen Weise ausmißt, ohne am Kontakt 1–2 eine Spannung zu haben (Kurve *1* in Abb. 46). Das entscheidende Experiment besteht nun darin, daß man an den Josephson-Kontakt 1–2 eine kleine Spannung $U_s$ anlegt. Tritt dabei in diesem Kontakt der erwartete hochfrequente Wechselstrom auf, so sollte er wegen der relativ guten Ankopplung im Kontakt 2–3 die bekannte Struktur der Tunnelkennlinie hervorrufen. Der erwartete Effekt konnte von Giaever beobachtet werden. Die Kurve *2* in Abb. 46 gibt eine solche Kennlinie wieder. Dabei lag am Kontakt 1–2, dem Generator des Hochfrequenzfeldes, eine Spannung $U_s$ von 0,055 mV. Die Frequenz des Josephson-Wechselstromes ist dann:

$$\nu_J = \frac{2e \cdot U_s}{h} \tag{3–58}$$

und die Struktur der Kennlinie des Kontaktes 2–3 sollte die Spannungsabstände

$$\Delta U_{2-3} = \frac{h \cdot \nu_J}{e} = 2 \cdot U_s \tag{3–59}$$

haben. Für die in Abb. 46 dargestellte Kurve ergibt das also $\Delta U_{2-3} = 0{,}11$ mV, was von Giaever beobachtet wurde.

Der unmittelbare Nachweis des Josephson-Wechselstromes durch Auskoppeln der Leistung in eine Hochfrequenzleitung gelang einer amerikanischen und einer russischen Gruppe. Die Amerikaner [48] konnten die Hochfrequenzleistung am Josephson-Kontakt dadurch nachweisen, daß sie den Tunnelkontakt in einen abgestimmten Hohlraumresonator setzten und durch die Wahl eines geeigneten Magnetfeldes in einem Resonanzmod des Kontaktes arbeiteten. Dabei mußte aber noch immer eine extreme Nachweisempfindlichkeit erreicht werden. Es wurden ca. $10^{-11}$ Watt nachgewiesen, wobei die Nachweisempfindlichkeit bis auf $10^{-16}$ Watt (!) gebracht werden konnte. In einem zusammenfassenden Artikel der Wissenschaftler D.N.Langenberg, Douglass J.Scalapino und Barry N.Taylor im „Scientific American" [49] wird diese Nachweisempfindlichkeit auf folgende Weise veranschaulicht. Die noch nachweisbare Leistung entspricht etwa der Lichtleistung, die ein menschliches Auge von einer 100 Watt Glühbirne in einer Entfernung von ca. 500 km empfängt. Diese Untersuchungen stellen eine großartige experimentelle Leistung dar. Die russische Gruppe, I.K. Yanson, V.M. Svistunov und I.M. Dmitrenko [50], konnte eine Strahlungsleistung von ca. $10^{-13}$ Watt aus einem Josephson-Kontakt nachweisen.

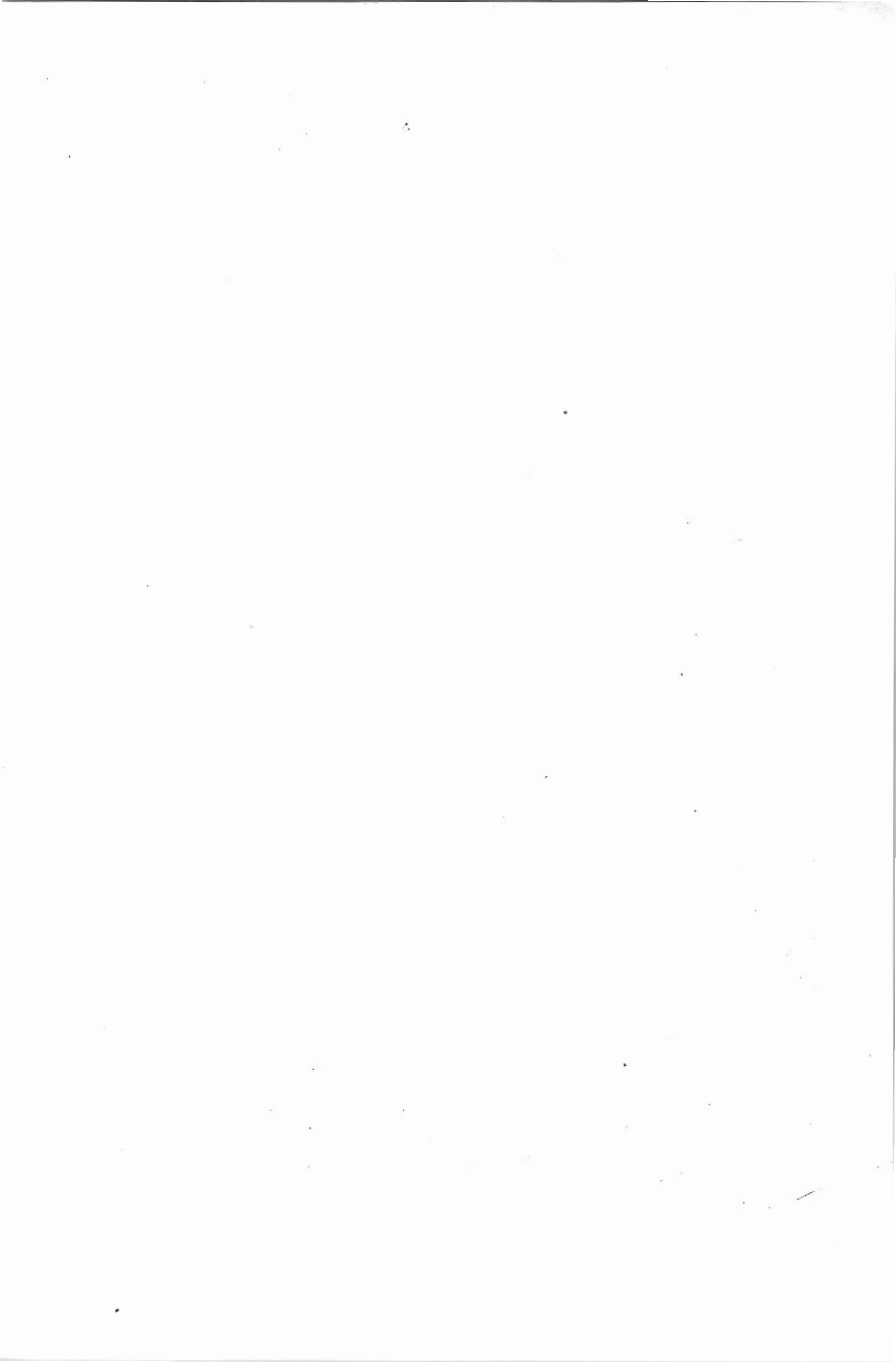
Stets wurde zwischen der Frequenz des Josephson-Wechselstromes und der am Kontakt liegenden Spannung die Beziehung

$$\nu_J = \frac{2e \cdot U_s}{h} \tag{3–58}$$

gefunden. Damit ist ein weiterer überzeugender Beweis für die Bedeutung von Elektronenpaaren für die Supraleitung erbracht worden.

Die Meßgenauigkeit konnte von der amerikanischen Gruppe so weit gesteigert werden, daß damit eine hervorragende Präzisionsbestimmung von $2e/h$ erfolgen konnte [51].

Alle in den Abschnitten 3.2, 3.3 und 3.4 beschriebenen Experimente wurden erst nach 1960 durchgeführt. Sie haben in eindrucksvoller Weise die Grundvorstellungen der mikroskopischen Theorie bestätigt. Sowohl die Bedeutung der Korrelation zu Elektronenpaaren. als auch die makroskopische Besetzung eines quantenmechanischen Zustandes durch die Elektronenpaare, die Cooper-Paare, ist damit sichergestellt.



## Kapitel 4. Thermodynamik und thermische Eigenschaften des supraleitenden Zustandes

In den Kap. 2 und 3 haben wir die Grundideen der mikroskopischen Theorie der Supraleitung darzustellen versucht und deren Richtigkeit mit Experimenten belegt. Die historische Entwicklung ist einen ganz anderen Weg gegangen. Lange vor der Entdeckung einer tragfähigen mikroskopischen Theorie wurde eine phänomenologische Beschreibung der Supraleitung von F. und H. London (1935) [52] gegeben. Noch früher, nämlich schon 1924, wurde von Keesom [53] versucht, die sehr allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik[1] auf die Supraleitung anzuwenden. Die Schwierigkeit dabei war, daß man den supraleitenden Zustand noch nicht als *eine* neue thermodynamische Phase auffassen konnte. Man kannte damals als charakteristische Eigenschaft des supraleitenden Zustandes lediglich seine praktisch unendlich gute Leitfähigkeit. Für ein Material mit dem elektrischen Widerstand null ergeben sich aber für die gleiche Temperatur $T < T_c$ und für das gleiche äußere Feld $\vec{B}$ verschiedene Zustände, je nachdem wie man das Material in das Magnetfeld bringt. Legt man das Feld bei $T < T_c$ an, so werden durch die Induktion Dauerströme angeworfen, die das Magnetfeld vom Inneren einer Probe abschirmen. Legt man dagegen das Feld bei $T > T_c$ an und kühlt die Probe anschließend im Feld auf $T < T_c$ ab, so besteht, solange wir nur die Eigenschaft $R = 0$ kennen, kein Grund für irgendwelche Abschirmeffekte.

Man könnte demnach einen Stoff, der nur die Eigenschaft $R = 0$ hätte, bei gleichen äußeren Variablen $T$ und $\vec{B}$ je nach der Vorgeschichte in ganz verschiedene Zustände bringen. Damit hätte man nicht *eine* durch Vorgabe der Variablen wohldefinierte supraleitende Phase, sondern eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von supraleitenden Phasen mit beliebigen Abschirmströmen, die von der Vorgeschichte abhängen. Die Existenz einer Mannigfaltigkeit supraleitender Phasen war so unvorstellbar, daß man – eigentlich ohne experimentelle Verifikation – auch vor 1933 von *einer* supraleitenden Phase sprach [54].

1933 brachte die Entdeckung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes die entscheidende Klärung. Meissner und Ochsenfeld [55] fanden, daß unabhängig von der Versuchsführung bei Eintritt der Supraleitung ein magnetisches Feld aus dem Inneren des Supraleiters verdrängt wird. Also auch beim Abkühlen einer Probe im äußeren Feld wird dieses Feld beim Übergang in den supraleitenden Zustand aus der Probe verdrängt, obgleich hier keine Induktionsvorgänge für das Anwerfen der Dauerströme verantwortlich gemacht werden können. Damit war die Existenz *einer* supraleitenden Phase experimentell bestätigt. Dieses Verhalten kann nicht aus der Eigenschaft $R = 0$ abgeleitet werden, sondern stellt eine neue Eigenschaft des supraleitenden Zustandes dar. Sie wird im folgenden Kap. 5 ausführlich behandelt[2]. Zur Einführung sollen im folgenden einige Vorbemerkungen zur thermodynamischen Behandlung physikalischer Systeme vorangestellt werden.

---

1 Die thermodynamischen Aussagen sind für alle Eigenschaften eines physikalischen Systems gültig. Die Zusammenfassung der Thermodynamik und der thermischen Eigenschaften erscheint zweckmäßig, soll aber keineswegs bedeuten, daß die thermodynamische Beschreibung bevorzugt für thermische Eigenschaften gilt.

2 Auch für den Supraleiter 2. Art (s. Abschn. 5.2), bei dem das Feld in den Supraleiter eindringt, ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand durch die Vorgabe von $T$ und $\vec{B}$ eindeutig bestimmt.

*Vorbemerkungen.*

Ein entscheidendes Merkmal der thermodynamischen Behandlung eines makroskopischen physikalischen Systems liegt darin, daß die ungeheure Vielzahl von unabhängigen Koordinaten der einzelnen Teilchen auf einige wenige makroskopische Variablen des Systems reduziert werden. So geht man z.B. bei der thermodynamischen Behandlung eines idealen Gases nicht etwa von den $3N$ Orts- und $3N$ Impulskoordinaten der $N$ Atome des Gases aus, sondern beschreibt das Verhalten mit Variablen wie Temperatur $T$, Volumen $V$, Teilchenzahl $N$ und ähnlichen.

Man fragt dabei nach dem makroskopischen Verhalten des Systems, etwa nach der Stabilität einzelner Phasen, wie der flüssigen, festen oder gasförmigen gegenüber der Variation einer Variablen bei Festhalten der übrigen. Eine wichtige Rolle spielen die thermodynamischen Gleichgewichtszustände eines Systems unter gegebenen Bedingungen. Dabei geht es etwa um folgendes. Ein System, z.B. ein Flüssigkeits-Dampf-Gemisch, sei durch die Vorgabe von Temperatur $T$, Volumen $V$ und Gesamtteilchenzahl $N$ festgelegt. Wir fragen nach der Zahl der Atome $N_1$ im Dampf im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. in dem Zustand, der sich einstellt, wenn wir unter den gegebenen Bedingungen alle anderen Größen frei austauschen lassen. Es gibt dann in dem genannten Beispiel einen Zustand, den das System annimmt. Dabei müssen hier die Teilchen zwischen Dampf und Flüssigkeit frei austauschen können, und außerdem muß ein Wärmeaustausch mit einem Wärmebad möglich sein.

Es soll hier gleich erwähnt werden, daß die thermodynamischen Gleichgewichtszustände sehr häufig nicht oder nur sehr langsam eingenommen werden, weil der freie Austausch der einen oder anderen Größe in der speziellen Versuchsführung nicht gegeben ist. Die thermodynamische Aussage über den Gleichgewichtszustand ist völlig unabhängig von der Frage seiner Realisierungsmöglichkeit.

Alle derartigen Fragen werden nun erfaßt durch die Angabe geeigneter thermodynamischer Funktionen, der Gibbs-Funktionen, auch thermodynamische Potentiale genannt. Diese Gibbs-Funktionen werden aus den Variablen gebildet und zwar gehört zu einem bestimmten Satz von unabhängigen Variablen eine bestimmte Gibbs-Funktion. Hat man diese Gibbs-Funktion, so hat man damit das System thermodynamisch voll erfaßt.

Die Schwierigkeit liegt im Auffinden der richtigen Gibbs-Funktion für ein System. Zunächst ist es wichtig einen Satz unabhängiger Variabler zu finden. Das ist nicht immer einfach. Bekannte Variablensätze sind etwa: Temperatur $T$, Volumen $V$ und Teilchenzahl $N$, oder Temperatur $T$, Druck $p$ und Teilchenzahl $N$. Natürlich kommen dazu weitere Variable, wenn ein System weitere Variationsmöglichkeiten hat, z.B. durch elektrische oder magnetische Felder beeinflußt wird. Das Verhalten in einem Magnetfeld wird gerade für die Behandlung eines Supraleiters von entscheidender Bedeutung sein.

Hat man dann die zu einem Satz von Variablen gehörende Gibbs-Funktion, so sind die Gleichgewichtszustände durch Extremalwerte der Gibbs-Funktion festgelegt[1]. Zwei Pha-

---

1 Sehr bekannt ist diese Extremalbedingung für die Entropie $S$ als Gibbs-Funktion. Systeme unter Bedingungen, für die die Entropie Gibbs-Funktion ist, entwickeln sich in Richtung zunehmender Entropie. Der Gleichgewichtszustand entspricht einem Zustand mit maximaler Entropie, immer natürlich unter den gegebenen Bedingungen. Auf diese, durch den 2. Hauptsatz erfaßte Erfahrung, sind die Extremalforderungen für Gleichgewichtszustände bei anderen Gibbs-Funktionen stets zurückzuführen.

sen eines Systems sind im Gleichgewicht, wenn ihre Gibbs-Funktionen den gleichen Wert haben. Damit können wir nun schon die Frage nach der Stabilität einer Phase im Prinzip beantworten. Ist der Gleichgewichtszustand durch ein Minimum der Gibbs-Funktion festgelegt, so wird eine Phase I gegenüber einer Phase II instabil, wenn die Gibbs-Funktion der Phase I größer wird als diejenige der Phase II.

Die Gibbs-Funktionen sind dadurch ausgezeichnet, daß bei einer differentiellen Variation gerade die Differentiale der unabhängigen Variablen auftreten. Wir geben zur Erläuterung einige bekannte Beispiele.

Für die innere Energie $U$ gilt:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \delta A \tag{4–1}$$

Nehmen wir nur die Kompressionsarbeit $\delta A_v = -p\,\mathrm{d}V$, so erhalten wir:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \tag{4–2}$$

$U$ ist Gibbs-Funktion für die Variablen $S$ und $V$. Das negative Vorzeichen bei dem Term $p\mathrm{d}V$ ist nötig, weil wir definieren wollen, daß alle Energie, die einem System *zugeführt* wird, positiv gezählt werden soll. Bei einer Volumenverkleinerung, also $\mathrm{d}V < 0$, wird dem System Arbeit zugeführt[1]. Natürlich können hier noch andere Variable hinzukommen, z.B. die Teilchenzahl $N$. Für alle folgenden Ausführungen wollen wir die Teilchenzahl stets konstant halten, sodaß wir diese Variable außer acht lassen können.

Die freie Energie $F$ ist gegeben als

$$F = U - TS \tag{4–3}$$

und damit

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{4–4}$$

$F$ ist also Gibbs-Funktion für die Variablen $T$ und $V$.

Häufig ist es sehr viel leichter, den Druck $p$ willkürlich zu variieren als $V$ und deshalb $p$ als unabhängige Variable einzuführen. Die Gibbs-Funktion für die Variablen $T$ und $p$ ist die freie Enthalpie $G$ mit:

$$G = U - TS + pV \tag{4–5}$$

und:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{4–6}$$

Diese freie Enthalpie wollen wir im folgenden für die Betrachtung der supraleitenden Phase verwenden, da $T$ und $p$ sehr praktische Variable sind. Sie können relativ leicht willkürlich vorgegeben werden.

---

[1] In der technischen Thermodynamik wird meist anders verfahren. Hier werden Arbeiten, die vom System abgegeben werden, als die für die Technik interessanten Arbeitsbeträge positiv gezählt.

## 4.1. Die Stabilität des supraleitenden Zustandes

Wir haben schon in Abschn. 2.2 (Seite 35) erkannt, daß der supraleitende Zustand bei genügend großer Strombelastung instabil werden muß. Wenn nämlich die kinetische Energie eines Cooper-Paares so groß wird, daß sie ausreicht, um das Paar gegen die Bindungsenergie aufzubrechen, dann wird dieser Prozeß des „pair breaking" ablaufen. Dies führt dazu, daß eine kritische Stromdichte $j_c$ nicht überschritten werden kann, ohne die Supraleitung zu zerstören.

Aus der Existenz einer kritischen Stromdichte folgt sofort die Existenz eines kritischen Magnetfeldes $\vec{B}_c$. Legen wir nämlich ein Magnetfeld $\vec{B}$ an einen Supraleiter, so werden im Supraleiter Dauerströme angeworfen. Mit wachsendem Magnetfeld werden diese Ströme größer. Beim Erreichen der kritischen Stromdichte muß auch hier der supraleitende Zustand instabil werden. Im Einzelnen wird das Verhalten eines Supraleiters im Magnetfeld in Kap. 5 behandelt. Hier ist zunächst nur entscheidend, daß ein äußeres Magnetfeld $\vec{B}$ beim Überschreiten eines kritischen Wertes die Supraleitung zerstören kann.

Wir müssen also bei der thermodynamischen Behandlung der supraleitenden Phase[1] sicher eine Variable hinzunehmen, die das Verhalten im Magnetfeld berücksichtigt. Wir wählen als weitere unabhängige Variable das Magnetfeld $\vec{B}$. Die zu den Variablen $T$, $p$ und $\vec{B}$ gehörende Gibbs-Funktion lautet[2]:

$$G = U - TS + pV - \vec{m}\vec{B} \tag{4–7}$$

wobei $\vec{m}$ das magnetische Moment des Supraleiters ist[3]. Da $\vec{m}$ und $\vec{B}$ hier stets parallel oder antiparallel sind, und wir dies im Vorzeichen von $\vec{m}$ berücksichtigen wollen, können wir den Vektorcharakter für diese Betrachtungen vergessen.

Da wir für die Variation der inneren Energie $U$[4]

$$dU = TdS - pdV + Bdm \tag{4–8}$$

erhalten (siehe z.B. R. Becker: „Theorie der Wärme", S. 7, Springer, Heidelberg (1961), wird:

$$dG = -SdT + Vdp - mdB \tag{4–9}$$

Wie verlangt, treten die unabhängigen Variablen $T, p$ und $B$ bei unserer Wahl der Gibbs-Funktion $G(T, p, B)$ in den Differentialen auf.

Damit haben wir den Ausgangspunkt für die thermodynamische Behandlung der supraleitenden Phase. Betrachten wir zunächst die supraleitende Phase ohne äußeres Feld. Dann

---

1 Die Bezeichnungen „supraleitender Zustand" und „supraleitende Phase" werden hier in gleicher Bedeutung verwendet.

2 Wir erinnern nochmals daran, daß wir die Teilchenzahl stets konstant halten.

3 Da das magnetische Moment $\vec{m}$ hier stets in Verbindung mit $\vec{B}$ auftritt, ist eine Verwechslung mit der Masse nicht zu befürchten.

4 Die differentielle Arbeit $\delta A^{m} = Bdm$ entspricht ganz der Kompressionsarbeit $\delta A^{V} = -pdV$, wobei $B$ für den Druck $p$ und das magnetische Moment $m$ für das negative Volumen $-V$ steht.

verschwindet der Term $mB$. Außerdem wollen wir den Supraleiter unter konstantem Druck halten. Wir variieren lediglich die Temperatur. Das Experiment zeigt uns, daß unterhalb von $T_c$ die supraleitende Phase thermodynamisch stabil wird. Für $T < T_c$ muß also die Gibbs-Funktion $G_s$ des Supraleiters kleiner werden als $G_n$, die Gibbs-Funktion des Normalleiters. Bei $T = T_c$ wird $G_s = G_n$.

Da die Cooper-Paardichte und die Energielücke $2\,\Delta$ mit abnehmender Temperatur zunehmen, werden wir erwarten, daß auch die Differenz der Gibbs-Funktionen $G_n - G_s$ mit abnehmender Temperatur zunimmt. Diese Differenz ist ein direktes Maß für die Stabilität des supraleitenden Zustandes.

Wir können nun $G_n - G_s$ als Funktion der Temperatur bestimmen. Dazu verwenden wir die Tatsache, daß ein äußeres Magnetfeld genügender Stärke die supraleitende Phase instabil werden läßt. Der Grund dafür ist eine Zunahme von $G_s$ mit wachsendem Feld $B$, was dazu führt, daß $G_s$ für Felder oberhalb eines kritischen Wertes größer als $G_n$ und damit instabil wird. Die Gibbs-Funktion $G_n$ der normalleitenden Phase hängt praktisch nicht vom Magnetfeld ab, da die entstehenden magnetischen Momente im Normalleiter sehr klein sind.

Um $G_n - G_s$ als Funktion von $T$ zu erhalten, müssen wir also bei verschiedenen Temperaturen das kritische Feld $B_c$ bestimmen. Der Term $\int_0^{B_c} m\,\mathrm{d}B$ liefert uns dann $G_n - G_s$ bei dieser Temperatur. Es gilt:

$$\begin{aligned} G_s(B) - G_s(0) &= -\int_0^{B_c} m\,\mathrm{d}B \\ G_n(B) - G_n(0) &= 0 \\ G_n(B_c) - G_s(B_c) &= 0 \end{aligned} \qquad (4\text{–}10)$$

Bei $B_c$ sollen die Gibbs-Funktionen $G_s$ und $G_n$ gerade gleich sein. Aus diesen drei Gleichungen folgt:

$$G_n(T) - G_s(T) = -\int_0^{B_c(T)} m\,\mathrm{d}B \qquad (4\text{–}11)$$

Da das magnetische Moment des Supraleiters im Gleichgewicht stets antiparallel zu $B$ steht, wird, wie es sein muß,

$$G_n(T) > G_s(T) \text{ für alle } T < T_c$$

Um nun über den Unterschied der Gibbs-Funktionen von Supra- und Normalphase etwas quantitativere Aussagen zu erhalten, müssen wir das magnetische Moment $m$ als Funktion von $B$ kennen. Da unser Versuch nur dazu dient, den Ausdruck $G_n - G_s$ zu bestimmen, können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit die einfachsten Versuchsbedingungen wählen. Diese sind:

a) Homogenes Feld $B$

b) langer dünner Draht parallel zum Feld.

Diese Probenform und Anordnung gibt deshalb sehr einfache Verhältnisse, weil sie das homogene Feld praktisch nicht verzerrt und das magnetische Moment $m$ mit der homogenen Magnetisierung $M$ sehr einfach über

$$m = M \cdot V \tag{4–12}$$

zusammenhängt ($V$ = Volumen der Probe im betrachteten Zustand). Wir haben unter diesen Bedingungen[1]:

$$G_n - G_s = -V_s \int_0^{B_c} M \, \mathrm{d}B \tag{4–13}$$

Für weitere Aussagen müssen wir nun die Magnetisierung $M$ als Funktion von $B$ kennen. Dabei sind, wie in Kap. 5 gezeigt wird, verschiedene Typen von Supraleitern zu unterscheiden. Wir wollen uns hier bei der Betrachtung der Thermodynamik der Einfachheit halber auf die Supraleiter 1. Art beschränken, um nicht durch zuviele Formeln die Übersicht zu verlieren. Grundsätzlich ist die Behandlung der Supraleiter 2. Art die gleiche.

Bei den Supraleitern 1. Art wird das Magnetfeld bis auf eine sehr dünne Abschirmschicht mit einer Dicke von nur einigen $10^{-6}$ cm aus dem Inneren verdrängt (Meissner-Effekt). Makroskopische Proben dieser Supraleiter verhalten sich nach außen wie ideale Diamagnete mit einer Suszeptibilität $\chi = -1$[2]. Die Magnetisierung $M$ wird damit in sehr guter Näherung:

$$M = \chi \frac{B}{\mu_0} = -\frac{B}{\mu_0} \tag{4–14}$$

($\mu_0$ ist eine Maßsystemkonstante, $\mu_0 = 4\,\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am)

Damit haben wir einen sehr einfachen Ausdruck für $G_n - G_s$, nämlich:

$$G_n - G_s = \frac{V_s}{\mu_0} \int_0^{B_c} B \, \mathrm{d}B = V_s \frac{B_c^2}{2\,\mu_0} \tag{4–15}$$

Wir sind damit in der Lage, $G_n - G_s$ quantitativ anzugeben, wenn wir das kritische Feld $B_c$ in unserer einfachen Anordnung als Funktion von $T$ bestimmt haben.

Die Abb. 47 gibt das kritische Feld $B_c$ für einige Supraleiter 1. Art als Funktion von $T$ wieder. Diese Meßwerte werden sehr gut angenähert durch einen Ausdruck:

$$B_c(T) = B_c(0) \cdot (1 - (T/T_c)^2) \tag{4–16}$$

---

1 Diese Formel gilt nur näherungsweise. Tatsächlich ist auch $V_s$ eine Funktion von $T$, $p$ und $B$, die wir bei der Integration unter dem Integral lassen müßten. Da die Änderungen von $V_s$ mit $B$ nur sehr gering sind, ist die obige Formel eine sehr gute Näherung.

2 Wir wissen, daß dieses Verhalten durch makroskopische, an der Oberfläche fließende Dauerströme bedingt ist. Für den Außenraum ist es ohne Bedeutung, ob dieser Diamagnetismus durch Oberflächenströme oder durch atomare Ströme zustande kommt.

Wir wollen im folgenden untersuchen, welche Folgerungen diese Temperaturabhängigkeit für andere Größen des Supraleiters hat[1]. Hier werden wir nun den entscheidenden Vorteil der thermodynamischen Behandlung ausnützen, der darin liegt, daß alle wichtigen Größen aus der Gibbs-Funktion durch einfache Differentiationsoperationen gewonnen werden können.

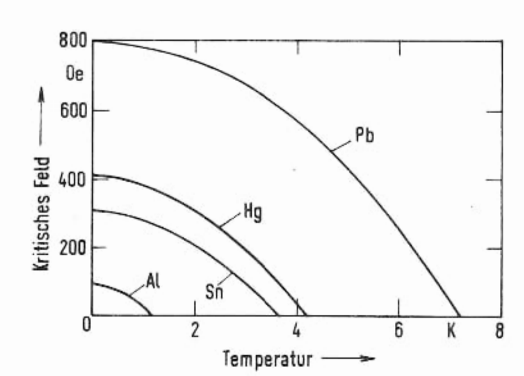



Abb. 47. Kritisches Magnetfeld als Funktion von $T$ für einige Supraleiter 1. Art.

So erhält man aus $G$ die Entropie $S$ über:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{B,\,p} \tag{4–17}$$

Es wird ohne Magnetfeld:

$$S_n - S_s = -V\frac{B_c}{\mu_0}\;\frac{\partial B_c}{\partial T} \tag{4–18}$$

Auch hier haben wir die $T$-Abhängigkeit von $V$ vernachlässigt, da sie sehr klein ist. Auf diese Änderungen von $V$ werden wir in Abschn. 4.3 gesondert eingehen. Dort wird dann auch die Rechtfertigung für unsere Näherungen klar werden.

Betrachten wir nun unsere Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes $B_c$, wie sie aus Abb. 47 hervorgeht und durch Gl. (4–16) gut angenähert wird, so können wir sofort den allgemeinen Verlauf von $S_n - S_s$ angeben.

Mit $T \to T_c$ geht $B_c \to 0$. Deshalb muß $S_n - S_s$ ebenfalls für $T \to T_c$ gegen null gehen. Auch die Entropien von Normal- und supraleitender Phase sind bei $T_c$ (ohne Magnetfeld)

---

1 Eine allgemeine Abhängigkeit könnte man in der Form

$$B_c(T) = B_c(0)\,(1 + \sum_{n=2}^{N} a_n\,(T/T_c)^n),$$

d.h. als Polynom Nten Grades in $T/T_c$, darstellen.

gleich. Da nach dem 2. Hauptsatz für reversible Prozesse die Entropieänderung $\Delta S$ gleich ist der auftretenden Wärme $\delta Q$, haben wir die folgende wichtige Aussage gewonnen: Ohne Magnetfeld tritt bei $T_c$ keine Umwandlungswärme auf. Wir haben es hier mit einer Umwandlung 2. oder höherer Ordnung zu tun. Diese Erkenntnis ist die Grundlage für die phänomenologische Theorie von Ginsburg und Landau, die wir bei der Behandlung der Supraleitung 2. Art kennenlernen werden. Diese Theorie, die gerade davon ausgeht, daß der Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand bei $T_c$ ein Übergang 2. Ordnung ist, hat in den zurückliegenden Jahren besonders im Zusammenhang mit den Anwendungen der Supraleitung sehr große Bedeutung gewonnen.

Für Temperaturen $T < T_c$ hat die Entropiedifferenz $S_n - S_s$ einen positiven Wert, da im ganzen Bereich $0 < T < T_c$ $dB_c/dT < 0$ ist. Für $T \to 0$ muß $S_n - S_s$ nach dem 3. Hauptsatz ebenfalls gegen null gehen. Das bedeutet aber, daß $S_n - S_s$ über ein Maximum geht. Diese Tatsache wird für das Verhalten der spezifischen Wärme von Bedeutung sein.

Eine wichtige Feststellung ist weiterhin, daß für alle Temperaturen $0 < T < T_c$ eine endliche Entropiedifferenz $S_n - S_s$ vorliegt, d.h. die Umwandlung bei diesen Temperaturen von 1. Ordnung mit endlicher Umwandlungswärme ist.

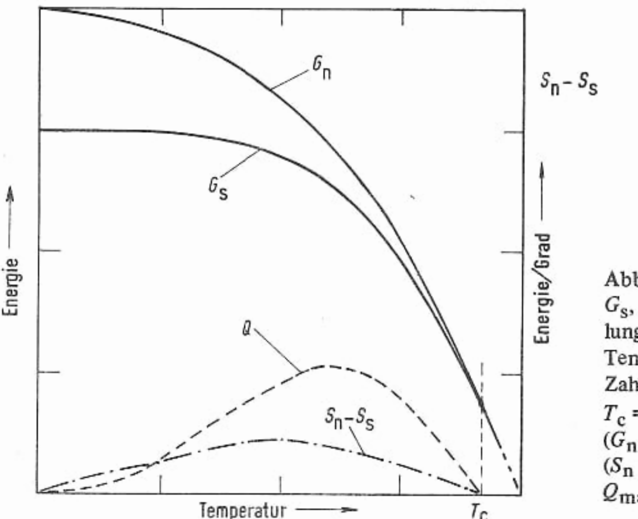



Abb. 48. Gibbs-Funktionen $G_n$ und $G_s$, Entropiedifferenz und Umwandlungswärme in Abhängigkeit von der Temperatur.
Zahlenbeispiel für Sn:
$T_c = 3{,}72$ K
$(G_n - G_s)_{T=0} = 5 \cdot 10^{-3}$ Ws
$(S_n - S_s)_{max} = 2{,}28 \cdot 10^{-3}$ Ws/grd
$Q_{max} = 5 \cdot 10^{-3}$ Ws

Die Abb. 48 gibt die Temperaturabhängigkeiten von $G_n$, $G_s$ und $S_n - S_s$ mit einem willkürlichen Maßstab für die Ordinate wieder. Die beiden Kurven $G_n(T)$ und $G_s(T)$ müssen bei $T = T_c$ nicht nur den gleichen Wert, sondern, wie wir gesehen haben, auch die gleiche Tangente haben. Dies ist das Charakteristikum eines Phasenüberganges höherer als 1. Ordnung. Der Übergang zur Supraleitung ist, wie wir gleich sehen werden, ein Übergang 2. Ordnung, da bei $T_c$ die 2. Ableitungen der Gibbs-Funktionen $G_n$ und $G_s$ verschieden sind. Für Phasenumwandlungen 2. Ordnung hat L.D. Landau[1] eine tragfähige Theorie gegeben [56].

---

1 L.D. Landau, russ. Physiker, 22.1.1908 – 2.4.1968, Nobelpreis 1962.

Die hier aus der Thermodynamik gewonnenen Ergebnisse passen – wie das natürlich verlangt werden muß – sehr gut zu unserem mikroskopischen Bild. Aus $S_n - S_s > 0$ folgt, daß die Supraphase eine kleinere Entropie hat als die Normalphase. Erinnern wir uns, ohne auf Einzelheiten einzugehen, daran, daß die Entropie ein Maß für die „Unordnung" eines physikalischen Systems ist, so folgt aus $S_n > S_s$, daß der Ordnungsgrad der Supraphase größer ist als der der Normalphase. Diesen größeren Ordnungsgrad können wir sehr leicht in der Korrelation von Einzelelektronen zu Cooper-Paaren und der Cooper-Paare untereinander sehen. Die Korrelation bedeutet eine zusätzliche Ordnung in unserem System.

Mit $T \to T_c$ geht die Cooper-Paardichte und die Energielücke stetig gegen null. Wir können demnach bei $T_c$ keine Umwandlungswärme erwarten. Vielmehr zeigt uns unser mikroskopisches Bild, daß wir eine Umwandlung von höherer als 1. Ordnung haben müssen. Unterhalb von $T_c$ dagegen haben wir eine endliche Dichte der Cooper-Paare. Beim Anlegen eines Magnetfeldes werden Dauerströme angeworfen, die Cooper-Paardichte bleibt aber praktisch konstant bis zum Erreichen des kritischen Feldes[1]. Dort bricht die Supraleitung zusammen, dabei werden alle Cooper-Paare aufgebrochen. Dies erfordert eine endliche Umwandlungsenergie. Es wird beim Übergang vom supra- zum normalleitenden Zustand Wärme, nämlich $(S_n - S_s) \cdot T$ verbraucht, d.h. sie muß dem System bei isothermer Prozeßführung zugeführt werden. Leitet man den Prozeß der Umwandlung $S \to N$ dagegen unter Wärmeabschluß $(\delta Q = 0)$, also adiabatisch, so wird die Probe kalt, weil die Wärme aus den übrigen Freiheitsgraden entzogen wird. Wir haben in einem Supraleiter eine Substanz, mit der wir durch adiabatische Magnetisierung abkühlen können [57]. Da in der Zwischenzeit wesentlich effektivere Kühlverfahren entwickelt worden sind, hat diese Möglichkeit keine besondere Bedeutung.

Eine zweite Differentiation der Gibbs-Funktion nach $T$ liefert die spezifische Wärme, hier bei konstantem Druck und konstantem $B$. Die mit der spezifischen Wärme zusammenhängenden Fragen sollen im nächsten Abschnitt behandelt werden.

## 4.2. Die spezifische Wärme

Die spezifische Wärme $C$ ist ganz allgemein definiert über die Beziehung:

$$\Delta Q = c \cdot m' \cdot \Delta T \qquad (4\text{–}19)$$

$\Delta Q$ ist die Wärme, die man einer Stoffmenge der Masse $m'$ zuführen muß, um eine Temperaturerhöhung von $\Delta T$ zu erreichen. Je nach den Nebenbedingungen, unter denen die Wärme zugeführt wird, unterscheiden wir verschiedene spezifische Wärmen. Halten wir z.B. den Druck konstant, so sprechen wir von einer spezifischen Wärme $c_p$ bei konstantem Druck.

Da wir bei unseren Betrachtungen eine Gibbs-Funktion für $p$ als unabhängige Variable verwenden, kommen wir von dieser Gibbs-Funktion sehr direkt zu der spezifischen Wärme $c_p$. Es gilt:

$$-T\,(\partial^2 G/\partial T^2)_{p,B} = T\,(\partial S/\partial T)_{p,B} = c_p \qquad (4\text{–}20)$$

---

1 Diese Aussage gilt für Supraleiter 1. Art.

Wir erhalten also aus

$$G_n - G_s = V \frac{B_c^2}{2\mu_0} \quad (4\text{–}15)$$

für $c_n - c_s$

$$c_n - c_s = -\frac{VT}{\mu_0}\left\{\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2 + B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2}\right\} \quad (4\text{–}21)$$

oder[1]

$$c_s - c_n = \frac{VT}{\mu_0}\left\{\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2 + B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2}\right\} \quad (4\text{–}22)$$

Wieder haben wir das Volumen $V$ als konstant angesehen. Hier sei auch noch vermerkt, daß wir stets das spezifische Volumen, das ist das Volumen pro Gramm, einsetzen. Damit erhalten wir spezifische Größen und hier die spezifische Wärme, die auf das Gramm als Substanzmenge bezogen ist.

Wir entnehmen Gl. (4–22), daß bei $T = T_c$ $c_s > c_n$ wird. Es ist nämlich bei $T_c$ das kritische Feld $B_c = 0$, also $c_s - c_n > 0$. Die spezifische Wärme macht bei $T_c$ einen Sprung, der gegeben ist durch:

$$(c_s - c_n)_{T=T_c} = \frac{VT_c}{\mu_0}\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2_{T=T_c} \quad (4\text{–}23)$$

Diese wichtige Beziehung wird im Schrifttum als „Rutgers-Formel" bezeichnet [58]. Sie verknüpft eine thermische Größe, nämlich den Sprung der spezifischen Wärme, mit dem kritischen Magnetfeld. Diese Beziehung ist für eine Reihe von Supraleitern sehr gut erfüllt. Die Tab. 6 gibt einige Werte für $(c_s - c_n)_{T=T_c}$, wie sie aus kalorischen Daten und aus Messungen des kritischen Feldes bestimmt worden sind.

Da $\mathrm{d}^2 B_c/\mathrm{d}T^2 < 0$ und $\mathrm{d}B_c/\mathrm{d}T$ mit abnehmender Temperatur immer kleiner wird, erhalten wir eine Temperatur $0 < T < T_c$, bei der $c_s = c_n$ wird. Für noch kleinere Temperaturen wird $c_s < c_n$. Der Schnittpunkt von $c_s(T)$ und $c_n(T)$ muß bei der Temperatur liegen, bei der $S_n - S_s$ (Abb. 48) maximal wird.

In Abb. 49 ist die spezifische Wärme von Zinn als Funktion der Temperatur dargestellt [59]. Die ausgezogene Kurve wird ohne äußeres Magnetfeld beobachtet. In überkritischen Feldern $B > B_c$ kann die spezifische Wärme $c_n$ des normalleitenden Zustandes auch für $T < T_c$ bestimmt werden (gestrichelte Kurve in Abb. 49).

---

1 Dieses Ergebnis hatte Keesom [53] schon 1924 hergeleitet, allerdings ohne jede sichere Grundlage über die Existenz einer supraleitenden Phase im Sinne der Thermodynamik.

Diese spezifische Wärme des Normalleiters kann man in zwei Anteile, nämlich den Beitrag der Leitungselektronen $c_{nE}$ und den Beitrag der Gitterschwingungen $c_{nG}$ aufteilen.

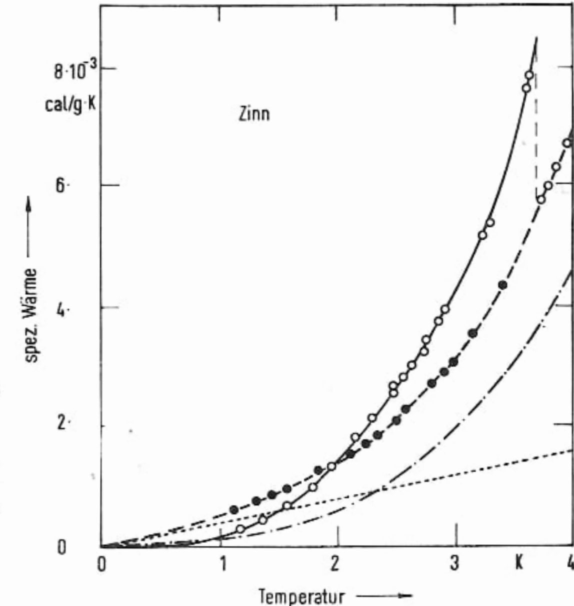



Abb. 49. Spezifische Wärme von Zinn als Funktion der Temperatur.
-o-o-o- ohne äußeres Magnetfeld
-●-●-●- in überkritischem Feld $B > B_c$
— · — · Gitterbeitrag } $B > B_c$
- - - - - - Elektronenbeitrag }
(nach [59]).

Tab. 6: Werte von $(c_s - c_n)_{T_c}$ aus kalorischen und magnetischen Daten – Test der „Rutgerformel"

| Element | $T_c$ in K | $(c_s - c_n)$ kalor. best. | $(c_s - c_n)$ magnet. best. |
|---|---|---|---|
| | | in $10^{-3}$ Ws/mol grad | |
| Sn[a)] | 3,72 | 10,6 | 10,6 |
| In[a)] | 3,40 | 9,75 | 9,62 |
| Tl[b)] | 2,39 | 6,2 | 6,15 |
| Ta[a)] | 4,39 | 41,5 | 41,6 |
| Pb[b)] | 7,2 | 52,6 | 41,8 |

a) Mapother, D.E.: IBM Journal *6*, 77 (1962)
b) Shoenburg, D.: „Superconductivity". Cambridge At The University Press 1952.

Es gilt in guter Näherung:

$$c_{nE} = \gamma \cdot T \qquad (4\text{–}24)$$

$$c_{nG} = \alpha \, (T/\Theta_D)^3 \qquad (4\text{–}25)$$

$\gamma$ und $\alpha$ sind Konstanten[1)], $\Theta_D$ = Debye-Temperatur.

---

[1] $\gamma$ wird allgemein als die Sommerfeldkonstante des Elektronensystems bezeichnet.

Die Konstante $\gamma$ ist proportional zur Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Energie (s. Abschn. 2.1). Es gilt allgemein:

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 N(E_F) \tag{4–26}$$

$k_B$ = Boltzmann-Konstante, Zahlenwert: $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Ws/grd, $N(E_F)$ = Zustandsdichte in $\mathrm{Ws^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Da die Zustandsdichte eine entscheidende Größe für die Supraleitung ist, soll hier noch auf eine Möglichkeit zur Bestimmung von $\gamma$ und damit von $N(E_F)$ eingegangen werden. Nach aller Erfahrung ändert sich der Beitrag des Gitters zur spezifischen Wärme beim Eintritt der Supraleitung praktisch nicht. Wir können demnach die Differenz $c_s - c_n$ ganz dem Elektronensystem zuschreiben. Es ist also:

$$c_{sE} - c_{nE} = \frac{VT}{\mu_0}\left\{\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2 + B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2}\right\} \tag{4–27}$$

Wir dürfen nach Abb. 49 und im Hinblick auf die höhere Ordnung des supraleitenden Zustandes annehmen, daß die spezifische Wärme der Elektronen im supraleitenden Zustand bei Annäherung an $T = 0$ rascher gegen null geht als im normalleitenden Zustand. Wir drücken dies aus durch $c_{sE} \propto T^{1+a}$ mit $a > 0$. Das heißt aber, daß $c_{sE}/T$ gegen null geht für $T \to 0$. Wir erhalten dann für genügend kleine Temperaturen, wenn eben $c_{sE}/T$ vernachlässigbar wird gegen $c_{nE}/T$:

$$-\frac{c_{nE}}{T} = \frac{V}{\mu_0}\left\{\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2 + B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2}\right\} \tag{4–28}$$

Der Ausdruck $c_{nE}/T$ ist aber gerade $\gamma$. Nehmen wir auch an, daß $\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2 \ll B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2}$ was für genügend kleine Temperaturen immer erfüllt ist, so erhalten wir:

$$\gamma = -\frac{V}{\mu_0} B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2} \tag{4–29}$$

und mit:

$$B_c = B_c(0)\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right) \tag{4–16}$$

schließlich:

$$\gamma = \frac{V}{\mu_0}\, 2\, \frac{B_c^2(0)}{T_c^2} \tag{4–30}$$

Nimmt man statt der einfachen quadratischen Temperaturabhängigkeit für $B_c$ den Polynomansatz (s. Abschn. 4.1), so tritt auf der rechten Seite lediglich der Faktor $a_2$ hinzu.

Die Beobachtung von $B_c$ bei genügend kleinen Temperaturen ist also unabhängig von der speziellen Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes und geeignet, $\gamma$ zu bestimmen und damit eine Aussage über $N(E_F)$ zu erhalten.

Die Temperaturabhängigkeit im supraleitenden Zustand wird für mittlere Temperaturen sehr gut durch eine Parabel 3. Grades angenähert.

$$c_s(T) \propto T^3 \tag{4–31}$$

Diese Abhängigkeit liefert für die Temperaturabhängigkeit von $B_c$ das Parabelgesetz Gl. (4–16). Das sei hier nur erwähnt als Hinweis dafür, daß die thermodynamischen Relationen die verschiedenen Größen sehr eng verknüpfen.

Wir wollen nun noch darauf eingehen, welche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustandes aus unseren Grundvorstellungen über diesen Zustand gefolgert werden kann. Bei Temperaturen in der Nähe von $T_c$ ändert sich die Cooper-Paardichte und die Energielücke mit der Temperatur. Wir können nicht erwarten, in diesem Temperaturbereich aus unseren qualitativen mikroskopischen Vorstellungen einfache Zusammenhänge zu erhalten. Bei sehr kleinen Temperaturen dagegen sollte die Energielücke nahezu unabhängig von $T$ werden. Die Zufuhr von Energie in das Elektronensystem ist dann im wesentlichen mit dem Aufbrechen von Cooper-Paaren verknüpft[1]. Dazu sind Anregungen über die Energielücke erforderlich. Da die Wahrscheinlichkeit für die Anregungen mit einer Exponentialfunktion der Art $e^{-A/k_B T}$ (A ist eine Konstante, im wesentlichen die Anregungsenergie) abnehmen sollte, erwarten wir aus unserer Grundvorstellung bei sehr kleinen Temperaturen eine im wesentlichen exponentielle Abnahme von $c_{sE}$, des elektronischen Anteils an der spezifischen Wärme.

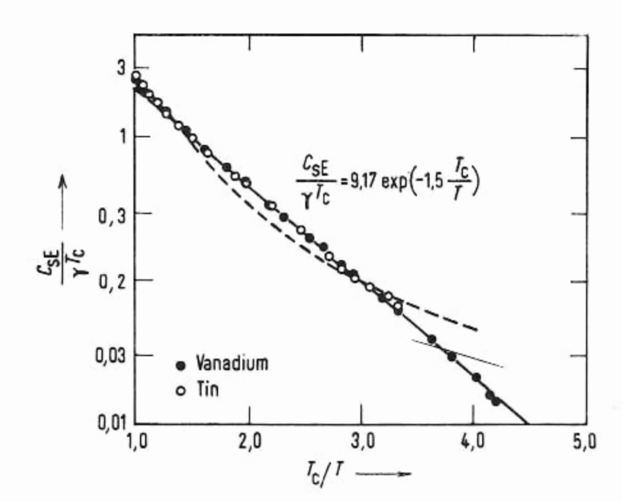



Abb. 50. Spezifische Wärme von Zinn und Vanadium.
Die eingezeichnete Gerade entspricht der Beziehung wie sie aus der BCS-Theorie erhalten wird (nach [60]).

---

1 Die Dichte der ungepaarten freien Elektronen ist dann so klein geworden, daß ihre Energieaufnahme vernachlässigt werden kann.

Die BCS-Theorie liefert für $T \to 0$

$$C_{sE} = 9{,}17\,\gamma \cdot T_c \exp\left(-\frac{1{,}5\,T_c}{T}\right) \tag{4–32}$$

Die Abb.50 zeigt ein Beispiel für diese exponentielle Abhängigkeit [60]. Es ist entsprechend Gl. (4–32) $c_{sE}/\gamma T_c$ gegen $T_c/T$ aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade entspricht der Beziehung (4–32). Auch schon vor der Ausarbeitung des BCS-Theorie wurden bei sehr genauen Messungen der spezifischen Wärme für sehr kleine Temperaturen exponentielle Abhängigkeiten gefunden,die die Annahme einer Energielücke im Anregungsspektrum des Supraleiters von Daunt und Mendelssohn [31] bestätigten.

Die exponentielle Temperaturabhängigkeit von $c_{sE}$ ist ein weiterer sehr direkter Beweis für die Existenz einer Energielücke.

## 4.3. Der Einfluß von Druck auf den supraleitenden Zustand

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir die Differenz der freien Enthalpien von normal- und supraleitendem Zustand bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur betrachtet. Dabei haben wir für die quantitative Diskussion, um die Formeln zu vereinfachen, drei Voraussetzungen gemacht.

1.Im supraleitenden Zustand sollte ein äußeres Magnetfeld vollständig aus dem supraleitenden Material verdrängt werden – es sollte ein idealer Meissner-Effekt vorliegen. Diese Annahme, die für makroskopische Supraleiter 1.Art im gesamten Stabilitätsbereich sehr gut erfüllt ist, gab uns den Zusammenhang zwischen dem äußeren Feld und der Magnetisierung.

2. Um von der Magnetisierung $M$ zum magnetischen Moment $m$ zu kommen, mußten wir das Volumen der Probe kennen. Dabei haben wir eine Näherung verwendet, indem wir die Abhängigkeit des Volumens vom Magnetfeld $B$ außer acht gelassen haben. Die Erfahrung zeigt, daß diese Abhängigkeit sehr klein ist.

3. Schließlich haben wir die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes $B_c$ dem Experiment entnommen und als analytische, recht gute Näherung die parabolische Abhängigkeit $B_c(T) = B_c\,(0)(1 - (T/T_c)^2)$ verwendet.

Wir haben alle diese Betrachtungen bei konstantem Druck gemacht. In diesem Abschnitt fragen wir nun nach dem Einfluß von Druck auf die Supraleitung. Daß ein solcher Einfluß, z.B. auf die Übergangstemperatur $T_c$ besteht, haben Sizoo und Onnes schon 1925 [61] beobachtet. Die Abb.51 zeigt die Änderung der Übergangstemperatur mit wachsendem Druck für Zinn [62] ohne äußeres Magnetfeld. Die Übergangstemperatur nimmt mit wachsendem Druck ab. Der Effekt ist nicht sehr groß. Beim Zinn muß man z.B. Drücke von etwa 2000 kp/cm$^2$ anwenden, um $T_c$ um 0,1 Grad zu verändern.

Das in Abb.51 gezeigte Verhalten ist für viele Supraleiter typisch. Es gibt aber auch einige Materialien (z.B. Ti, Zr, V, La, U u.a.), deren Übergangstemperatur unter Druck erhöht wird [63a, 63b].

Eine Änderung von $T_c$ unter Druck im Magnetfeld null muß verknüpft sein mit einer Änderung des kritischen Feldes $B_c$ durch den Druck. Abb.52 zeigt diesen Einfluß des Druckes auf $B_c$ für Kadmium [64]. Wir haben gerade die Untersuchungen an Kadmium ausgewählt, weil sie ein Musterbeispiel hervorragender Experimentierkunst sind. Die sehr kleinen Temperaturen bei gleichzeitiger Anwendung hoher Drücke stellten sehr hohe Anforderungen an das Experiment.

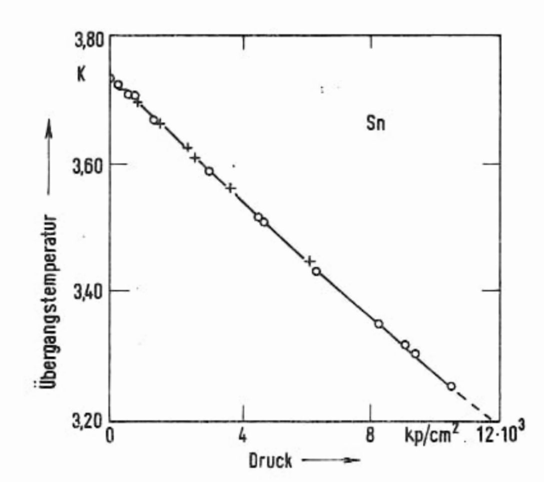



Abb. 51. Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur von Zinn (nach [62]).

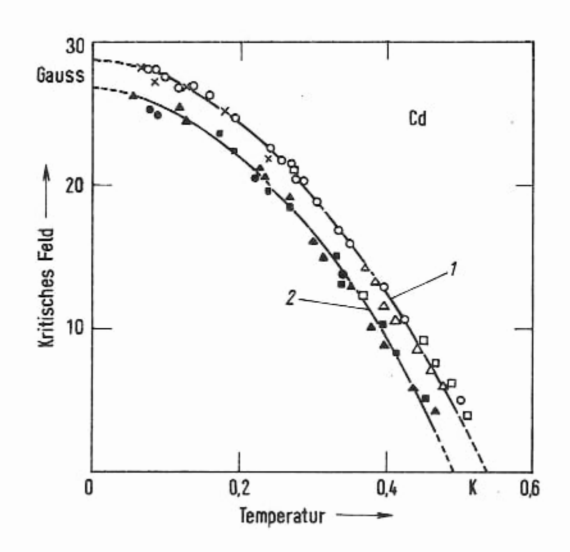



Abb. 52. Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes von Kadmium bei Normaldruck (Kurve *1*) und bei 1550 kp/cm² (Kurve *2*) nach [64]).
Die Originalkurven enthalten wesentlich mehr Meßpunkte als diese Wiedergabe.

Der Druck wurde in einer sogenannten „Eisbombe" [65] erzeugt. Man füllt ein Stahlgefäß vollständig mit Wasser. Beim Abkühlen unter den Gefrierpunkt entsteht, da wir das Volumen konstant halten, ein Druck von ca. 1800 kp/cm². Bei konstantem Druck gefriert das

Wasser mit einer Volumenvergrößerung von ca. 10 %[1]. Läßt man die Phasenumwandlung flüssig-fest bei konstantem Volumen ablaufen, so muß das entstehende Eis unter dem Druck stehen, der in der Lage ist, etwa 10 % Volumenverkleinerung bei Eis zu bewirken. Mit dieser Eisbombentechnik wurden sehr viele interessante Ergebnisse über das Druckverhalten gewonnen.

Bei den Untersuchungen am Cd wurde die Eisbombe mit Hilfe eines magnetischen Kühlprozesses, der sog. adiabatischen Entmagnetisierung, bis auf etwa $6 \cdot 10^{-2}$ K abgekühlt und bis herab zu diesen Temperaturen das kritische Feld $B_c$ gemessen. $B_c$ nimmt im Falle des Cd unter Druck ab, wie man das aus der Abnahme von $T_c$ unter Druck beim Feld $B = 0$ erwartet.

Eine Abnahme des kritischen Feldes unter Druck bedeutet, daß die Differenz $G_n - G_s$ mit wachsendem Druck bei konstantem $B$ und $T$ kleiner wird. Würden wir nun die Volumina des Normalleiters $V_n$ und des Supraleiters $V_s$ als Funktionen unserer unabhängigen Variablen $T$, $p$ und $B$ kennen, so könnten wir die $p$-Abhängigkeit von $G_n - G_s$ berechnen. Die Volumenänderungen $\Delta V/V$ sind aber sehr klein, nämlich nur einige $10^{-8}$. Es stellt deshalb schon beachtliche Anforderungen an das Experiment, die Änderungen mit einiger Sicherheit nachzuweisen. Etwas einfacher sind die Messungen von $B_c$ unter Druck, von denen Abb.52 ein Beispiel wiedergibt. Aus diesen Messungen können wir über unsere Gibbs-Funktion $G$ die Volumenänderung bei der Phasenumwandlung bestimmen.

Es gilt allgemein:

$$(dG/dp)_{T,B} = V \qquad (4\text{–}33)$$

Bei der Phasenumwandlung erhalten wir[2]:

$$(V_n - V_s)_{B=B_c} = V_s(B_c)\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B_c^2}{2\mu_0}\right) = V_s(B_c)\frac{B_c}{\mu_0}\frac{\partial B_c}{\partial p} \qquad (4\text{–}34)$$

Dies ist analog dem Ausdruck, den wir in Abschn.4.1 für die Entropiedifferenz angegeben haben. Wir sehen aus diesem Ausdruck, daß $V_n - V_s$ bei $T_c$ verschwindet, weil $B_c$ gleich null wird. Weiter sehen wir, daß für $T < T_c$ gilt $V_s > V_n$, wenn – was der Regelfall ist – $B_c$ mit $p$ abnimmt, wenn also gilt $\partial B_c/\partial p < 0$. Nochmalige Differentiation nach $p$ bzw. $T$ liefert die Differenz der Kompressibilitäten $\kappa_s$ und $\kappa_n$ bzw. der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_s$ und $\alpha_n$ im supra- und normalleitenden Zustand.

Mit äußerst empfindlichen Meßmethoden sind die Volumenänderungen beim Übergang vom supra- zum normalleitenden Zustand direkt bestimmt worden. Dabei wurde primär die Längenänderung einer stab- oder streifenförmigen Probe bestimmt. Abb.53 zeigt Ergebnisse für Zinn [66]. Wie erwartet, ist $l_s > l_n$ für alle Temperaturen $T < T_c$, wobei wir mit $T_c$ die Übergangstemperatur ohne Magnetfeld bezeichnen.

---

1 Eisberge stehen mit etwa 10 % ihres Volumens aus dem Wasser.

2 Die Volumenänderung beim Übergang vom supra- zum normalleitenden Zustand erfolgt bei $B = B_c$ und wird auf der Koexistenzkurve durch eine differenzielle Änderung von $p$ erreicht. Wir benötigen für die Bestimmung dieser Volumenänderung nicht die Kenntnis von $dV_s/dp$, da dieser Term für die Umwandlung ohne Belang ist.

Die Probe „bläht" sich beim Übergang in den Suprazustand auf. Dies ist im Einklang mit den Aussagen unserer Gibbs-Funktion, bei der wir – das sei nochmals ausdrücklich erwähnt – eine ideale Verdrängung des Magnetfeldes angenommen haben. Es sei noch bemerkt, daß die Ausmessung dieser Längenänderung in der Nähe von $T_c$ bei einem Stab von 10 cm Länge eine Empfindlichkeit der Längenmessung von ca. 1 Å = $10^{-8}$ cm erfordert.

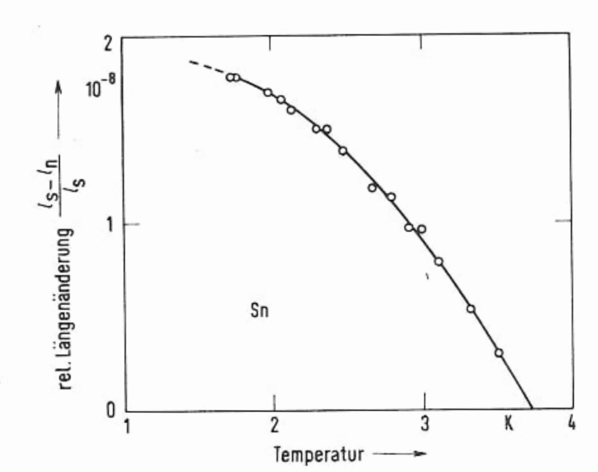



Abb. 53. Relative Längenänderung $(l_s - l_n)/l_s$ eines Zinnstabes beim Übergang in den supraleitenden Zustand (nach [66]).

Die Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur haben seit der Entwicklung einer mikroskopischen Theorie, der BCS-Theorie, sehr an Bedeutung gewonnen. Die Anwendung von allseitigem Druck gestattet es, die Gitterkonstante eines Stoffes kontinuierlich zu variieren. Die Gitterkonstante ist aber ein wichtiger Parameter für die Quantenzustände sowohl der Elektronen als auch der Gitterschwingungen, der Phononen. Da beide Größen für die Supraleitung entscheidende Bedeutung haben, kann man aus den Druckexperimenten neue Erkenntnisse für quantitative Verbesserungen der mikroskopischen Theorie gewinnen. Wir haben in Abschn. 1.2 gesehen, daß unser Wissen über quantitative Zusammenhänge zwischen Metallparametern und der Supraleitung noch äußerst lückenhaft ist. Die BCS-Theorie liefert uns für die Übergangstemperatur $T_c$ die Beziehung (s. Abschn. 3.1):

$$T_c \propto \Theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(E_F) \cdot V^*}\right) \tag{3–1}$$

Wir differenzieren nach $p$ und erhalten:

$$\frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{\partial \Theta_D}{\partial p} \exp\left(-\frac{1}{NV^*}\right) + \Theta_D \exp\left(-\frac{1}{NV^*}\right)\left(\frac{1}{NV^*}\right)^2 \frac{\partial (NV^*)}{\partial p} \tag{4–35}$$

Um daraus die relative Änderung von $T_c$ zu bestimmen, dividieren wir durch $T_c$

$$\frac{1}{T_c}\frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{1}{\Theta_D}\frac{\partial \Theta_D}{\partial p} + \left(\frac{1}{NV^*}\right)^2 \frac{\partial (NV^*)}{\partial p} \tag{4–36}$$

Aus der Bestimmung der Druckabhängigkeit von $T_c$ und der Debye-Temperatur $\Theta$ kann man Aussagen über die Druckabhängigkeit der Größe $N(E_F) \cdot V^*$ (Zustandsdichte mal Wechselwirkungsparameter) erhalten [63 b].

Bisher haben wir den Einfluß von Druck innerhalb *einer* kristallinen Phase besprochen. Für viele Stoffe kann man unter Druck neue kristalline Phasen, neue Modifikationen, erhalten. Natürlich ist zu erwarten, daß sich bei einer solchen Phasenumwandlung auch die Supraleiteigenschaften ändern. Die Hochdruckmodifikation stellt einfach ein neues Material dar.

Interessant sind dabei die Stoffe, die in der bei Normaldruck stabilen Phase keine Supraleitung zeigen, aber supraleitende Hochdruckphasen besitzen. In den letzten Jahren sind eine ganze Reihe solcher supraleitender Hochdruckphasen bei den Halbleitern und im Übergangsgebiet zwischen den Metallen und Halbleitern gefunden worden. In Tab. 1 (s. Abschn. 1.2) sind diese Elemente aufgeführt und in Abb. 11 durch dunkle Tönung gekennzeichnet.

Als Beispiel sei hier nur der typische Halbleiter Germanium angeführt. Bei einem Druck von ca. 100 kbar (ca. $10^5$ kp/cm$^2$) geht Ge in eine metallische Phase über, die wie das metallische Zinn tetragonale Struktur hat [67]. Diese Hochdruckphase des Ge wird unter dem Gleichgewichtsdruck bei 5,4 K supraleitend [68].

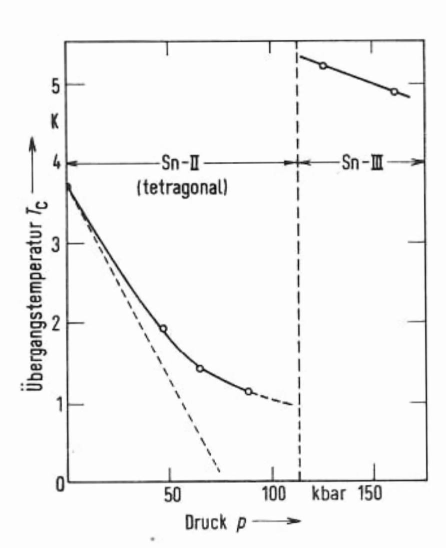



Abb. 54. Übergangstemperatur von Zinn unter allseitigem Druck.
Oberhalb von ca. 100 Kbar wird eine Hochdruckmodifikation mit höherer Übergangstemperatur stabil nach [69]).

Die Abb. 54 zeigt ein anderes Beispiel für eine solche Umwandlung in eine Hochdruckphase [69]. Das Zinn ist auch in der Normaldruckphase ein Supraleiter. Mit wachsendem Druck nimmt $T_c$ in dieser Phase ab. Bei etwas über 100 kbar findet die Umwandlung statt. Die Hochdruckphase hat unter dem Gleichgewichtsdruck die wesentlich höhere Übergangstemperatur von 5,3 K. Auf den Zusammenhang zwischen Hochdruckphasen und aufgedampften Schichten in metastabilen Zuständen werden wir in Absch. 8.2 eingehen.

Die Änderung der Übergangstemperatur unter allseitigem Druck kann zum Bau eines supraleitenden Manometers verwendet werden. Besonders geeignet ist Blei, weil es bis etwa

160 kbar keine Phasenumwandlung zeigt und außerdem unempfindlich ist gegen Gitterfehler. Man kann also in die Druckzelle ein Pb-Drähtchen legen und aus dessen Übergangstemperatur $T_c$ den Druck in der Zelle bei tiefen Temperaturen bestimmen. Eine Eichung dieses Pb-Manometers bis ca. 160 kbar wurde von Eichler und Wittig [70] durchgeführt. Die Unempfindlichkeit von $T_c$ gegen Gitterfehler ist deshalb so wichtig, weil bei den hohen Drucken – insbesondere, wenn man sie bei tiefen Temperaturen anlegt – stets eine gewisse plastische Verformung auftritt, die zur Erzeugung von Gitterfehlern führt.

### 4.4. Die Wärmeleitfähigkeit

Wenn man längs eines Stabes – wir wählen gleich eine einfache Geometrie – der Länge $l$ eine Temperaturdifferenz $\Delta T$ aufrecht erhält, so fließt Energie in Form von Wärme vom heißen zum kalten Ende. Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_w$ ist eine Materialkonstante und wird durch die folgende Gleichung definiert:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda_w \frac{F}{l} \Delta T \qquad (4\text{–}37)$$

$\Delta Q/\Delta t$ = Wärmeenergie pro Zeit, $F$ und $l$ sind Querschnitt und Länge des Stabes, $\Delta T$ = Temperaturdifferenz.

Der Wärmetransport in einem Metall wird sowohl von den Leitungselektronen als auch von den Gitterschwingungen getragen. Im allgemeinen ist der Beitrag der Elektronen wesentlich größer als der des Gitters[1)].

In diesem Fall können wir aus unserer Grundvorstellung vom supraleitenden Zustand recht leicht voraussagen, wie sich die Wärmeleitung für Temperaturen unterhalb von $T_c$ verhalten sollte. Unterhalb von $T_c$ werden mit abnehmender Temperatur mehr und mehr Leitungselektronen zu Cooper-Paaren korreliert und damit vom Energieaustausch abgekoppelt. Dadurch wird der Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitung unterhalb von $T_c$ immer kleiner. Wir erwarten also, daß die Wärmeleitung im supraleitenden Zustand kleiner ist als im normalleitenden, sofern sie im wesentlichen durch Elektronen bedingt ist.

Abb. 55 zeigt dieses Verhalten für Zinn und Quecksilber [71]. Auf die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung im normalleitenden Zustand wollen wir nicht näher eingehen. Wichtig ist hier nur, daß die Wärmeleitung im supraleitenden Zustand, wie erwartet, kleiner ist als im normalleitenden. Bei genügend tiefen Temperaturen, bei denen im supraleitenden Zustand praktisch keine freien Elektronen mehr vorhanden sind, da die Kondensation zu Cooper-Paaren nahezu vollständig ist, beobachtet man dann für Supraleiter ein Verhalten, das ganz dem isolierender Kristalle entspricht. Das Elektronensystem ist einfach vollständig vom Wärmehaushalt abgekoppelt. Hebt man die Supraleitung durch ein überkritisches Magnetfeld auf, so erhält das Metall die sehr viel höhere Wärmeleitung des Elektronensystems zurück. Damit kann ein Supraleiter als Schalter für Wärmeströme verwendet werden. Mit

---

1 In Isolatoren können nur die Gitterschwingungen Wärme transportieren, da keine freien Elektronen vorhanden sind.

überkritischen Feldern hat man gute Wärmeleitung; der Schalter ist – in Analogie zu elektrischen Stromkreisen – geschlossen. Ohne Feld ist die Wärmeleitung sehr viel kleiner, der Schalter ist offen.

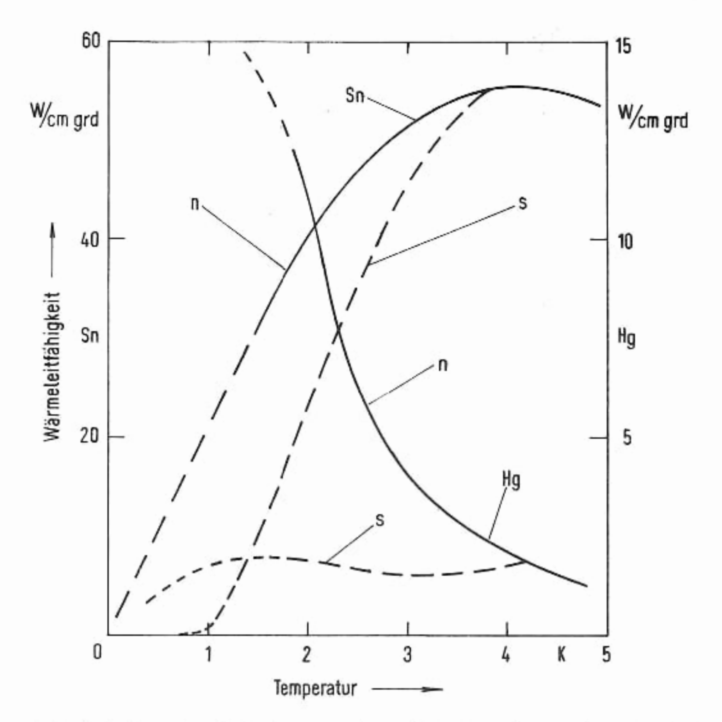



Abb. 55. Wärmeleitfähigkeit von reinem Zinn und Quecksilber (nach [71]).

Dieses Verhalten ist charakteristisch für reine Metalle. Bei Legierungen und sehr stark gestörten Metallen dagegen sind die Verhältnisse wesentlich komplexer. Baut man Fremdatome in ein Metallgitter ein, so wird dadurch die freie Weglänge der Elektronen verkürzt, weil Stoßprozesse der Elektronen mit diesen Störatomen auftreten. Der damit verbundene zusätzliche elektrische Widerstand wird bei tiefen Temperaturen als Restwiderstand (Abb.2) beobachtet. Die Behinderung der Elektronenbewegung liefert auch einen zusätzlichen Wärmewiderstand.

Im Gegensatz zu den Elektronen werden die Gitterschwingungen, die Phononen, durch atomare Störungen in ihrer Ausbreitung sehr viel weniger behindert[1]. Deshalb ändert sich der Beitrag der Phononen zur Wärmeleitung beim Einbau von solchen Störungen sehr viel

1 Die Streuung einer Welle an einem Hindernis wird dann beträchtlich, wenn die Wellenlänge und die Dimensionen des Hindernisses vergleichbar werden. Die Elektronenwellen haben bei einem Impuls, der der Fermi-Energie entspricht, Wellenlängen von einigen Å und werden deshalb an atomaren Hindernissen stark gestreut, während die langen Gitterwellen über das gleiche Hindernis mit wesentlich weniger Wechselwirkung weglaufen.

weniger. Dies führt dann dazu, daß die Wärmeleitung über Phononen größer werden kann als diejenige über Elektronen. Die Wärmeleitung im supra- und normalleitenden Zustand sind nur noch wenig verschieden. Als Beispiel ist in Abb. 56 die Wärmeleitung einer Blei-Wismut-Legierung mit 0,1 % Bi aufgetragen [72].

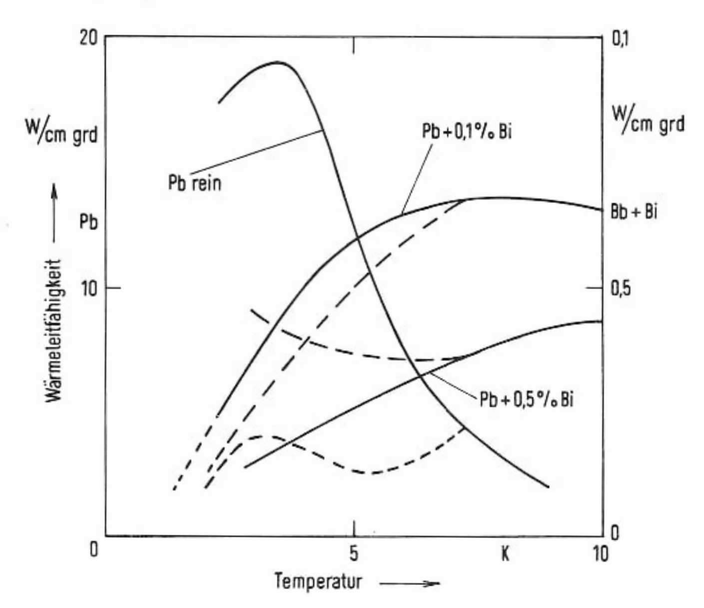



Abb. 56. Wärmeleitfähigkeit von Blei und Blei-Wismut-Legierungen.
Ausgezogene Kurven Normalzustand, gestrich. Kurven Suprazustand (nach [72]).

Wenn schließlich der Phononenanteil an der Wärmeleitung wesentlich größer wird als der Elektronenanteil, was für einige Legierungssysteme zutrifft, so kann die Wärmeleitung im Suprazustand sogar größer werden als im Normalzustand. Als Beispiel für dieses Verhalten ist in Abb. 56 die Wärmeleitung einer Blei-Wismut-Legierung mit 0,5 % Bi wiedergegeben. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß das Elektronen- und Phononensystem auch untereinander wechselwirken können, d.h. es treten Streuprozesse zwischen Elektronen und Phononen auf. Die gesamte Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ist in solchen Streuprozessen der Elektronen an den Gitterschwingungen begründet. Mit wachsender Temperatur nehmen die Schwingungen des Gitters, d.h. die Zahl der Phononen, zu. Damit nimmt auch die Streuung der Elektronen und der elektrische Widerstand mit wachsender Temperatur zu.

Für die Substanzen, bei denen die Gitterschwingungen den wesentlichen Beitrag zur Wärmeleitung leisten, müssen wir nun die Elektron-Phonon-Streuung von den Phononen aus betrachten. Diese Streuprozesse behindern auch die Ausbreitung der Phononen und erniedrigen damit die Wärmeleitung des Phononensystems. Werden nun im supraleitenden Zustand die Elektronen abgekoppelt, so fallen diese Streuprozesse aus. Die Wärmeleitung des Phononensystems wird größer. Auf diese Weise kann es zustande kommen, daß die Wärmeleitung im supraleitenden Zustand größer ist als im normalleitenden. So sind die Ergebnisse an Pb-Bi-Legierungen nach Abb. 56 zu erklären.

Eine Besonderheit stellt die Wärmeleitung im sogenannten Zwischenzustand dar. Im Zwischenzustand, der, wie wir in Abschn. 5.1.4 sehen werden, bei geeigneter Probengeometrie in äußeren Magnetfeldern stabilisiert werden kann, haben wir in einer Probe normal- und supraleitende Bereiche nebeneinander. Der Wärmetransport kann dann, zusätzlich zu allen anderen Prozessen, durch eine Streuung an den Phasengrenzen zwischen n- und s-leitenden Bereichen behindert werden. Man beobachtet ein Maximum des Wärmewiderstandes beim Durchlaufen des Zwischenzustandes [72].

Wir können in einer Einführung nicht näher auf diese ziemlich komplexen Verhältnisse eingehen. Qualitativ – und darauf kommt es uns hier an – können wir die Wärmeleitung im supraleitenden Zustand aus unseren Grundvorstellungen über diesen Zustand recht anschaulich verstehen.

## Kapitel 5. Supraleiter im Magnetfeld

Lange Zeit glaubte man, daß es die einzige charakteristische Eigenschaft des supraleitenden Zustandes sei, keinen meßbaren Widerstand für Gleichstrom zu besitzen. Bei der thermodynamischen Behandlung dieses Zustandes ergab sich die Schwierigkeit, daß man bei einem Material, das nur durch die Bedingung $R = 0$ charakterisiert ist, für die gleichen äußeren Variablen $T$, $p$ und $B$ ganz verschiedene Zustände erhält, je nach der Versuchsführung beim Durchlaufen der Umwandlung.

Abb. 57. Phasendiagramm eines Supraleiters. Stabilitätsbereich der supraleitenden Phase schraffiert.

Die Abb. 57 stellt diesen Sachverhalt, den wir schon am Anfang von Kap. 4 kurz behandelt haben, noch einmal dar. Die $B - T$-Ebene wird durch die $B_c(T)$-Kurve in zwei Gebiete aufteilt[1]. Nur innerhalb des schraffierten Gebietes liegen Punkte $(T, B)$, für die der supraleitende Zustand thermodynamisch stabil ist. Wir betrachten nun zwei Punkte $\alpha$ bzw. $\beta$ im Stabilitätsbereich des normal- bzw. supraleitenden Zustandes. Wir gehen von $\alpha$ aus und führen unsere Probe auf dem Weg 1 zum Punkte $\beta$. Dabei wird die Umwandlung im Felde null durchlaufen. Bei $T_\beta$ wird das Feld $B_\beta$ eingeschaltet. Der Induktionsvorgang wirft Ströme an, die wegen der Bedingung $R = 0$ als Dauerströme fließen. Sie verhindern, daß das Feld in das Innere der Probe eindringt. Wir haben also beim Punkt $(T_\beta, B_\beta)$ einen Supraleiter ohne Magnetfeld im Inneren und wir können das Versuchsergebnis mit der Forderung Widerstand $R = 0$ verstehen.

Nun führen wir die Probe auf dem Weg 2 von $\alpha$ nach $\beta$. Dabei durchlaufen wir die Umwandlung im Feld $B_\beta$. Wir sehen keinerlei Grund für das Anwerfen von Strömen und müssen erwarten, daß wir beim Punkt $(T_\beta, B_\beta)$ diesmal einen Supraleiter erhalten, der von dem Magnetfeld $B_\beta$ durchdrungen wird und keinerlei Abschirmströme besitzt. Wir hätten damit zu den gleichen Variablen $T_\beta$ und $B_\beta$ offenbar einen Supraleiter mit anderen Eigenschaften erhalten. Wir hätten nicht das Recht, von *einem* supraleitenden Zustand zu sprechen.

---

[1] Die Variable $p$ halten wir für alle folgenden Betrachtungen konstant.

Ein Experiment von Onnes aus dem Jahr 1924 schien dieses komplizierte Verhalten eines Supraleiters eindeutig zu bestätigen. Onnes [73] führte eine Bleikugel auf dem Weg 2 in das Gebiet der Supraleitung und schaltete dann das äußere Magnetfeld ab. Dabei erhielt er, wie man aus $R = 0$ erwarten mußte, Dauerströme, die ein magnetisches Moment der Kugel ergaben. Die Beobachtung war richtig, man hatte aber übersehen, daß für den Versuch eine Hohlkugel verwendet worden war, um weniger flüssiges Helium für die Abkühlung zu benötigen. Bei einer Hohlkugel ist es möglich, daß während der Abkühlung ein ringförmig geschlossener supraleitender Bereich entsteht, der dann den Fluß durch seine Fläche konstant hält. Damit kann sich die Hohlkugel wie ein supraleitender Ring (Abb. 5, siehe auch Abschn. 7.1) verhalten.

Dennoch war die Behandlung des supraleitenden Zustandes als neue thermodynamische Phase so verlockend, daß von Gorter [74] 1933 in voller Erkenntnis des hypothetischen Charakters eine Thermodynamik des Supraleiters entwickelt wurde. Wenige Monate später konnte von Meissner und Ochsenfeld [55] durch ihre berühmt gewordenen Versuche gezeigt werden, daß der supraleitende Zustand neben der Eigenschaft $R = 0$ noch die wichtige magnetische Eigenschaft hat, ein Magnetfeld immer – unabhängig von der Versuchsführung – aus seinem Inneren zu verdrängen. Damit war die thermodynamische Behandlung gerechtfertigt. Darüberhinaus aber war eine ganz neue Seite der Supraleitung erschlossen, die für die Entwicklung unserer Vorstellungen über die Supraleitung bis hin zur mikroskopischen Theorie von entscheidender Bedeutung war.

Den Verdrängungseffekt können wir ebenso wie die Eigenschaft $R = 0$ mit dem „schwebenden Magneten" (s. Abschn. 1.1) eindrucksvoll demonstrieren. Um die Eigenschaft $R = 0$ zu zeigen, haben wir in Abschn. 1.1 den Permanentmagneten auf die supraleitende Bleischale abgesenkt und dabei die Dauerströme über den damit verbundenen Induktionsvorgang angeworfen. Zur Demonstration des Meissner-Ochsenfeld-Effektes legen wir den

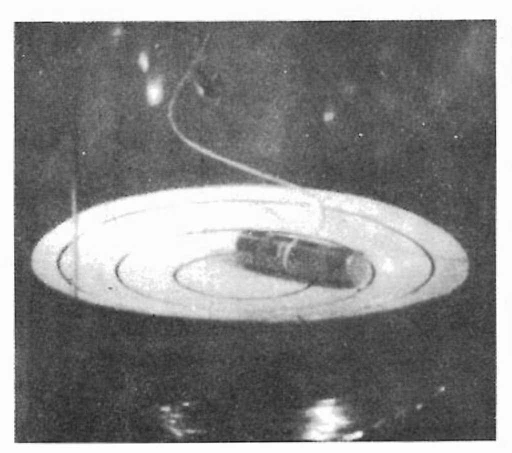
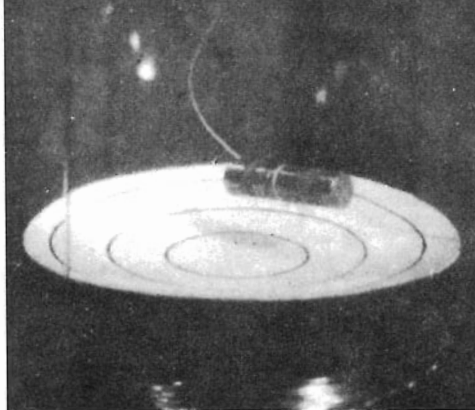



Abb. 58. „Schwebender Magnet" zur Demonstration des Meißner-Ochsenfeld-Effektes.
a) Ausgangslage (Punkt $\alpha$ in Abb. 57)
b) Gleichgewichtslage für $T < T_c$ (Punkt $\beta$ in Abb. 57)
(Für die Anfertigung der Aufnahmen danke ich Frau Stremme sehr).

Permanentmagneten bei $T > T_c$ auf die Bleischale (Abb. 58a) und kühlen dann ab. Mit dem Übergang in die Supraleitung tritt die Feldverdrängung auf, der Magnet wird von dem diamagnetischen Supraleiter abgestoßen und steigt bis zur Gleichgewichtshöhe auf (Abb. 58b). Dabei wird im Grenzfall idealer Verdrängung des Magnetfeldes die gleiche Schwebehöhe erreicht wie in Abb. 8.

In den folgenden Abschnitten wollen wir das Verhalten von Supraleitern im Magnetfeld im Einzelnen behandeln. In vielen Büchern wird diese magnetische Seite der Supraleiter wegen ihrer Bedeutung an den Anfang gestellt. Mit dieser auch der historischen Entwicklung folgenden Darstellung wird aber meist der enge innere Zusammenhang zwischen Supraleitern 1. und 2. Art etwas verwischt. Um ihn deutlich herauszuarbeiten wird das magnetische Verhalten hier geschlossen dargestellt.

Dabei ist es für die klare Unterscheidung der verschiedenen Möglichkeiten wichtig, eine eindeutige Terminologie zu verwenden. Drei Begriffe wollen wir dabei sorgfältig trennen.
1. Von einer Meissner-Phase sprechen wir immer dann, wenn das Magnetfeld aus einem Supraleiter bis auf eine dünne Oberflächenschicht verdrängt ist.

2. „Supraleiter 1. Art" zeigen diesen Verdrängungseffekt bis zu einem Wert des Magnetfeldes, der dem thermodynamischen kritischen Feld $B_{cth}$ entspricht und festgelegt wird durch die Beziehung:

$$G_n - G_s = \frac{1}{2\mu_0} V_s B_{cth}^2 \tag{4–15}$$

3. „Supraleiter 2. Art" zeigen bei genügend kleinen Feldern $B < B_{c1}$ mit $B_{c1} < B_{cth}$ den Verdrängungseffekt, gehen aber für Felder $B_{c1} < B < B_{c2}$ mit $B_{c2} > B_{cth}$ in einen Zustand, den man den „Mischzustand" (mixed state) oder auch die Shubnikov-Phase nennt. Auch für Supraleiter 2. Art haben wir also eine Meissner-Phase, sie ist auf Felder $B < B_{c1}$ beschränkt. Die Bedeutung von $B_{c1}$ und $B_{c2}$ werden wir noch ausführlich kennenlernen.

## 5.1. Supraleiter 1. Art

### *5.1.1. Die Feldverdrängung*

Die Abb. 59 zeigt noch einmal den Meissner-Ochsenfeld-Effekt für einen stabförmigen Supraleiter. Wenn die Länge $l$ des Stabes sehr groß ist gegen den Durchmesser, so wird das Magnetfeld nur an den Enden etwas verzerrt. Längs des Stabes haben wir praktisch das gleiche Feld $B_a$ wie in großer Entfernung von dem Stab. Man kann den Einfluß der Probengeometrie auf die Feldverzerrung bei besonders einfachen Körpern (Ellipsoiden mit einer Achse parallel zum Feld) durch eine Zahl, den Entmagnetisierungsfaktor $n_M$, ausdrücken. Ein langer Stab im achsenparallelen Feld hat den Entmagnetisierungsfaktor $n_M = 0$, d.h. das Feld an der Oberfläche braucht nicht korrigiert zu werden, es ist

identisch mit dem Außenfeld $B_a$ in großer Entfernung von der Probe. Darin liegt die besondere Einfachheit dieser Probengeometrie[1].

Wir wollen den Verdrängungseffekt in der Meissner-Phase wegen seiner Bedeutung noch auf eine andere Weise darstellen. Die Abschirmströme, die das Außenfeld im Inneren der stabförmigen Probe (Abb. 59) vollständig kompensieren, geben dem Stab ein magnetisches Moment $\vec{m}$. Wir können rein formal von einer Magnetisierung $\vec{M}$ sprechen, indem wir setzen $\vec{M} = \vec{m}/V$, wobei $V$ das Volumen der Probe ist. Diese Magnetisierung entspricht dann derjenigen eines idealen Diamagneten mit einer Suszeptibilität $\chi = -1$[2].

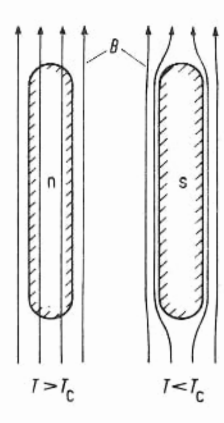



Abb. 59. Feldverdrängung bei einer stabförmigen Probe. Die Probe wird im Feld $B$ abgekühlt.

Wir stellen diese Magnetisierung $M$ als Funktion des Außenfeldes $B_a$ für einen langen Stab mit der Achse parallel zum Feld dar (Abb. 60). Die Magnetisierung steigt proportional zum Außenfeld. Erst beim Überschreiten der kritischen Feldstärke $B_c$ bricht die Supraleitung zusammen. Für einen „dicken" Supraleiter, d.h. einen Supraleiter mit voll ausgebildeter Abschirmung ist dieses kritische Feld $B_c$ identisch mit dem thermodynamischen Feld $B_{cth}$. Für einen „dünnen" Supraleiter (s. Abschn. 5.1.3) dagegen wird $B_c$ größer als $B_{cth}$. Die Fläche unter der Magnetisierungskurve multipliziert mit dem Volumen $V$ der Probe gibt uns, wie wir in Abschn. 4.1 gesehen haben, den Unterschied der thermodynamischen Potentiale $G_n - G_s$ im Feld $B = 0$.

$$G_n - G_s = -V_s \int_0^{B_c} M \mathrm{d}B \qquad (4\text{–}13)$$

Bei vollständiger Verdrängung erhalten wir wegen $M = -B/\mu_0$

$$G_n - G_s = \frac{1}{2\mu_0} V_s B_c^2 \qquad (4\text{–}15)$$

---

1 In Abschn. 5.1.4 werden wir Entmagnetisierungsfaktoren für andere Probengeometrien kennen lernen.

2 Die dünne Oberflächenschicht, in die das Magnetfeld eindringt, können wir bei einer integralen Betrachtung der Probe vernachlässigen.

Es sei aber noch einmal betont, daß die Fläche unter der Magnetisierungskurve $M(B)$ auch für kompliziertere Abhängigkeiten der Magnetisierung vom Außenfeld, wie wir sie in den Supraleitern 2. Art kennen lernen werden, stets den Unterschied der Gibbs-Funktionen

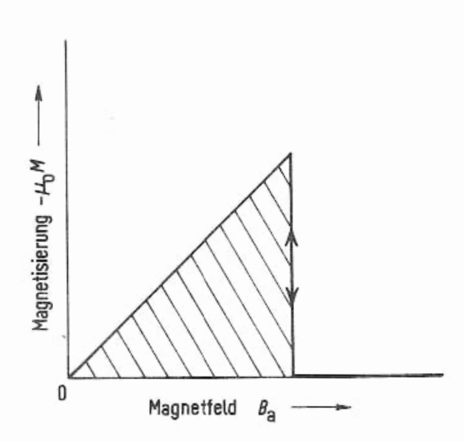



Abb. 60. Magnetisierung einer stabförmigen Probe ($n_M \simeq 0$) im achsenparallelen Feld. Bei reversibler Umwandlung wird die Kurve mit zu- und abnehmenden Feld $B$ durchlaufen.

$G_n - G_s$ liefert. Voraussetzung ist nur, daß die Magnetisierung reversibel, d.h. über lauter Gleichgewichtszustände erhalten wird. Reversibilität liegt dann vor, wenn bei zunehmendem und abnehmendem Außenfeld die gleiche Magnetisierungskurve durchlaufen wird. Bei den Supraleitern 3. Art, die wir wegen ihrer technischen Bedeutung gesondert behandeln wollen, ist gerade diese Reversibilität nicht mehr gegeben (Kap. 7).

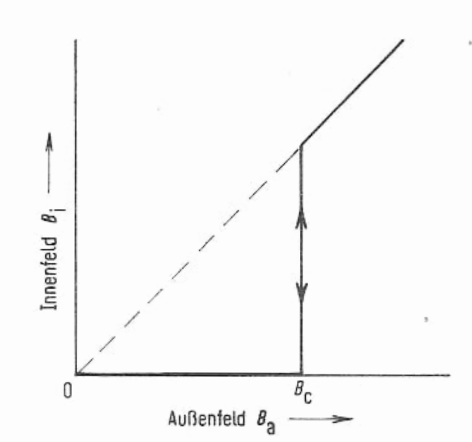



Abb. 61. Magnetfeld im Inneren einer stabförmigen Probe ($n_M \simeq 0$) bei achsenparallelem Außenfeld $B$. Bei reversibler Umwandlung wird die Kurve mit zu- und abnehmenden Feld $B$ durchlaufen.

In Abb. 61 schließlich ist das Magnetfeld $B_i$, wie es im Inneren der Probe, etwa in einem dünnen achsenparallelen Kanal, beobachtet werden könnte, gegen das Außenfeld $B_a$ aufgetragen. Der Abschirmstrom macht das Innenfeld $B_i$ bis zum Erreichen des kritischen

Feldes $B_c$ gerade zu null[1]. Für alle Außenfelder $B_a > B_c$ wird dann $B_i = B_a$, da dann die Probe normalleitend ist.

Die Darstellungen der Abb. 60 und 61 enthalten die gleiche Aussage. Sie werden beide häufig verwendet und sind verschiedenen Experimenten (Messung von $M$ mit Hilfe der Induktion bzw. von $B_i$ etwa mit einer H· ‹sonde[2] angepaßt. Im Verhalten von $M$ bzw. $B_i$ als Funktion von $B_a$ wird der Unterschied zwischen Supraleitern 1. und 2. Art besonders deutlich.

Die Messung der Magnetisierung stellt eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Übergangstemperatur $T_c$ dar. Man bringt die Probe in eine Induktionsspule und mißt mit einem kleinen Wechselfeld deren Selbstinduktivität als Funktion der Temperatur. Mit Eintritt der Supraleitung wird die Selbstinduktivität sprunghaft kleiner. Diese Bestimmung der Übergangstemperatur hat gegenüber einer Messung des elektrischen Widerstandes in einer Strom-Spannungs-Messung (s. Abschn. 1.1) den Vorteil, daß zur Abschirmung des Probenvolumens auf der gesamten Oberfläche Abschirmströme fließen müssen. Inhomogene Proben, bei denen die Strom-Spannungs-Messung durch eine einzige durchgehende Strombahn Supraleitung ergeben kann, werden häufig keine volle Abschirmung zeigen, was die Inhomogenität erkennen läßt. Liegt die supraleitende Phase jedoch in der Form eines dünnen Netzwerkes vor (z.B. Ausscheidungen), so wird auch die Induktionsmessung volle Supraleitung ergeben. Eine eindeutige Aussage über den Volumenanteil der supraleitenden Phase kann nur durch die Messung der spezifischen Wärme erhalten werden. Sind normalleitende Anteile in der Probe vorhanden, so wird nach Gl. (4–24) die spezifische Wärme der Elektronen dieses Probenteiles einen Beitrag $c_{nE} = \gamma \cdot T$ liefern, der leicht beobachtet werden kann.

### *5.1.2. Die Eindringtiefe*

Die Feldverdrängung aus dem Inneren des Supraleiters kann nicht exakt bis zur Oberfläche der Probe erfolgen. Dies würde nämlich bedeuten, daß das Magnetfeld an der Oberfläche unstetig von dem Wert $B_a$ auf den Wert null springen müßte. Dazu wäre eine unendliche Stromdichte an der Oberfläche erforderlich. Solche unendlichen Stromdichten können natürlich nicht auftreten. Das Magnetfeld wird also etwas in das Material eindringen. In der dünnen Oberflächenschicht, in der das Magnetfeld auf sehr kleine Werte abfällt, fließen die Abschirmströme.

Eine quantitative Beschreibung der Abschirmströme und des Magnetfeldes in der Oberflächenschicht erhalten wir aus den sog. Londonschen Gleichungen. Kurz nach der Entdeckung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes haben F. und H. London [52] eine phänomeno-

---

1 Hier verwenden wir bei der Beschreibung explizit die Kenntnis, daß makroskopische Ströme auf der Oberfläche das Außenfeld kompensieren. Für die Beschreibung der Feldverhältnisse im Inneren von Materie ist es wichtig, den Mechanismus zu kennen, der das magnetische Verhalten bedingt. Nur für den Feldverlauf im Außenraum ist es ohne Belang, wie die Magnetisierung zustande kommt.

2 Über den Halleffekt kann man mit modernen Sonden sehr empfindlich Magnetfelder messen. Man beobachtet dabei eine elektrische Spannung, die senkrecht zum Strom und zum Magnetfeld aufgrund der Lorentzkraft auftritt. Diese Hallspannung ist proportional zum angelegten Magnetfeld.

logische Theorie der Supraleitung – heute allgemein als Londonsche Theorie bekannt – vorgeschlagen. Mit dieser Theorie konnten sie eine große Zahl von Beobachtungen beschreiben und, was beinahe noch wichtiger war, aufzeigen, wo eine mikroskopische Theorie ansetzen muß. Wir wollen hier nicht näher auf die Londonsche Theorie eingehen, sondern nur ihre Grundgleichungen benützen, um die Verhältnisse in der Abschirmschicht quantitativ zu behandeln.

Die beiden Grundgleichungen der Londonschen Theorie erfassen gerade die charakteristischen elektromagnetischen Eigenschaften eines Supraleiters. Diese London-Gleichungen lauten:

$$\frac{\mathrm{d}(\Lambda \vec{j}_s)}{\mathrm{d}t} = \vec{E} \tag{5–1}$$

$$\operatorname{rot}(\Lambda \vec{j}_s) = -\vec{B} \tag{5–2}$$

Die erste Gleichung beschreibt einen Leiter mit $R = 0$. In ihm werden die Ladungen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes gleichförmig beschleunigt, d.h. die zeitliche Änderung der Stromdichte ist dem elektrischen Feld $\vec{E}$ proportional. Das drückt Gleichung (5–1) aus. Die Konstante $\Lambda$, die schon bei der Flußquantisierung auftrat (s. Abschn. 3.2), wird gegeben durch:

$$\Lambda = \frac{m_s}{n_s\, e_s^2} \tag{5–3}$$

$m_s, n_s$ und $e_s$ sind Masse, Anzahldichte und Ladung der supraleitenden Ladungsträger. F. und H. London mußten noch annehmen, daß es sich um Einzelelektronen handelt. Wir wissen heute, daß gepaarte Elektronen, die Cooper-Paare, den Suprastrom tragen. Sie haben die Masse $2m$, die Ladung $2e$ und ihre Anzahldichte ist $n_s/2$, wenn $n_s$ die Anzahldichte der Einzelelektronen ist. Der Zahlenwert von $\Lambda$ ändert sich also nicht beim Übergang von Einzelelektronen zu Cooper-Paaren.

Die 2. Gleichung beschreibt den Meissner-Ochsenfeld-Effekt. Sie liefert uns das Abklingen eines Magnetfeldes in einer dünnen Oberflächenschicht des Supraleiters. Damit werden wir uns gleich näher befassen.

Die beiden Londonschen Gleichungen haben für den Supraleiter die gleiche Bedeutung wie das Ohmsche Gesetz für den Normalleiter. Es gilt für den Normalleiter:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \qquad (\sigma = \text{elektrische Leitfähigkeit})$$

Die Verknüpfung von Stromdichte und elektrischem bzw. magnetischem Feld[1] für den Supraleiter geben die beiden Londonschen Gleichungen. Neben diese Zustandsgleichungen

---

1 Wegen des Auftretens von Dauerströmen bei jedem Induktionsvorgang muß die Stromdichte auch mit dem Magnetfeld selbst verknüpft sein und nicht nur mit dessen zeitlicher Änderung.

für Normal- bzw. Supraleiter treten natürlich die allgemeinen Maxwellschen Beziehungen, die durch die Maxwell-Gleichungen ausgedrückt werden.

Gehen wir nun für die Behandlung der Oberflächenschicht von Gl. (5–2) aus. Um die Rechnungen einfach zu gestalten, nehmen wir eine einfache Geometrie an, nämlich eine ebene Oberfläche senkrecht zur $x$-Richtung (Abb. 62) und das Magnetfeld $B$ parallel zur $z$-Richtung, also $B = \{0, 0, B_z\}$ [1].

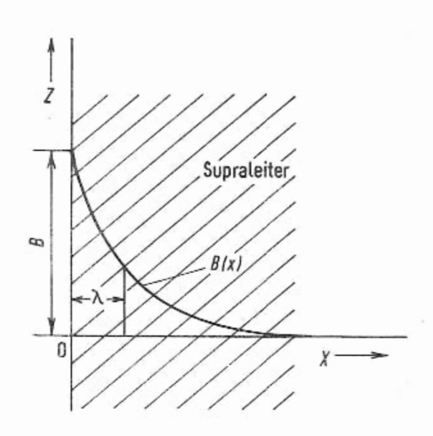



Abb. 62. Abnahme des magnetisches Feldes in der Abschirmschicht einer ebenen Oberfläche.

Es gilt:

$$\text{rot}\,(\Lambda \vec{j}_s) = -\vec{B} \qquad \text{2. Londongl.} \qquad (5\text{–}2)$$

$$\text{rot}\,\vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s \qquad \text{1. Maxwell-Gleichung} \qquad (5\text{–}4)$$

Wir bilden die Rotation von Gl. (5–4):

$$\text{rot rot}\,\vec{B} = \text{rot}\,\mu_0 \vec{j}_s = -\frac{\mu_0}{\Lambda}\,\vec{B}$$

Daraus erhält man nach allgemeinen Regeln der Vektorrechnung für unsere Geometrie:

$$\frac{d^2 B_z(x)}{dx^2} - \frac{\mu_0}{\Lambda}\,B_z(x) = 0 \qquad (5\text{–}5)$$

---

1 Diese Geometrie ist auch eine gute Näherung für einen Stab mit kreisförmigem Querschnitt, wenn der Radius $r \gg \lambda$ ist. Die Krümmung der Oberfläche spielt dann keine große Rolle. Eine exakte Lösung müßte natürlich für einen Stab mit kreisförmigem Querschnitt die Zylindersymmetrie berücksichtigen.

Diese Differentialgleichung hat eine einfache Lösung[1]:

$$B_z(x) = B_z(o)\, e^{-\frac{x}{\sqrt{\Lambda/\mu_0}}} \tag{5–6}$$

In Abb. 62 ist diese Abhängigkeit des Magnetfeldes eingezeichnet. Auf der Länge $\lambda = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}}$ fällt das Magnetfeld auf den e-ten Teil ab. Man nennt diese Länge $\lambda$ die Eindringtiefe[2]. Da sie aus der Londonschen Theorie folgt, spricht man oft auch von der Londonschen Eindringtiefe $\lambda_L$. Einen groben Zahlenwert für $\lambda_L$ erhalten wir aus Gl. (5–3) unter der sicher nicht ganz richtigen Annahme, daß ein Elektron pro Atom mit der Masse des freien Elektrons $m_E$ zum Suprastrom beiträgt. Für Zinn z.B. liefert diese Abschätzung $\lambda_L = 260$ Å. Dieser Wert weicht etwa um den Faktor 2 von dem gemessenen (510 Å – Tab. 7) ab.

Die Eindringtiefe $\lambda$ ist temperaturabhängig. Das geht schon aus der Beziehung (5–3) hervor, in der $n_s$ eine Funktion der Temperatur ist. Die BCS-Theorie liefert in der Nähe von $T_c$ für die Anzahldichte der Cooper-Paare $n_c$:

$$\frac{n_c(T)}{n_c(o)} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \tag{5–7}$$

und damit für $\lambda(T)$:

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(o)} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \tag{5–8}$$

Die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit wird sehr gut angenähert durch den Ausdruck (siehe z.B. [II])

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(o)} = \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)^{-1/2} \tag{5–9}$$

Für $T \to T_c$ liefert diese Beziehung in Übereinstimmung mit der BCS-Theorie[3]:

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(o)} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \tag{5–8}$$

---

1 Die zweite linear unabhängige Lösung $B_z(x) = B_z(0)\, e^{+x/\sqrt{\Lambda/\mu_0}}$ ist für unsere Randbedingungen nicht geeignet.

2 Bei allgemeineren Abklingkurven $B_z(x)$ wie sie aus anderen Theorien folgen, kann man eine Eindringtiefe $\lambda$ definieren über die Beziehung:

$$\lambda = \frac{1}{B_z(0)} \int_0^\infty B_z(x)\, dx$$

3 Wir schreiben $1 - (T/T_c)^4 = (1 - (T/T_c)^2) \cdot (1 + (T/T_c)^2)$ und ersetzen den zweiten Faktor für $T \to T_c$ durch 2. Auf $1 - (T/T_c)^2$ wenden wir das gleiche Verfahren an und erhalten: $1 - (T/T_c)^4 \simeq 4\,(1 - (T/T_c))$

Die Abb. 63 zeigt schematisch diese Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe.

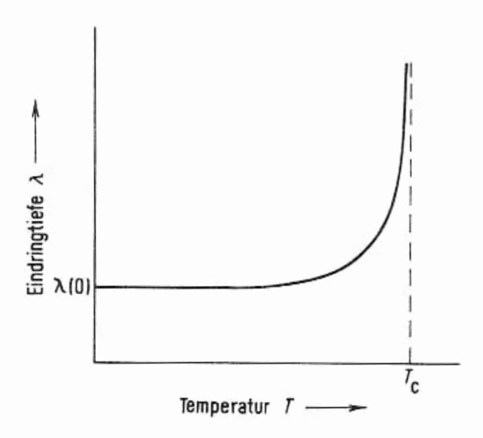



Abb. 63. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe (nach [II]).

Wir halten als wichtiges Ergebnis fest, daß in der Nähe von $T_c$ die Londonsche Eindringtiefe sehr stark zunimmt. Das Magnetfeld dringt mit $T \rightarrow T_c$ mehr und mehr in den Supraleiter ein.

In der Tab. 7 sind einige Werte für $\lambda$ angegeben. Die Eindringtiefe ist die entscheidende Konstante eines Supraleiters im Rahmen der Londonschen Theorie.

Tab. 7. Eindringtiefen bei $T = 0$ K.

| Substanz | $\lambda(0)$ in $10^{-6}$ cm |
|---|---|
| Sn | 5,1[a), b)] |
| In | 6,4[b)] |
| Al | 5,0[c)] |
| Hg | 3,8 – 4,5* [a)] |
| Pb | 3,9[b)] |

* Hg zeigt eine starke Anisotropie, d.h. die Eindringtiefe variiert mit der Richtung des Magnetfeldes relativ zum Kristall

**Literatur**

a) E. Lauerman u. D. Shoenberg: Proc. Roy. Soc. A *198*, 560 (1949).
b) J.M. Lock: Proc. Roy. Soc. A *208*, 391 (1951)
c) T.E. Faber u. A.B. Pippard: Proc. Roy. Soc. A *231*, (1955).

Für die experimentelle Bestimmung der Eindringtiefe muß im Prinzip bei allen Methoden der Einfluß der dünnen Abschirmschicht auf das diamagnetische Verhalten gemessen werden. Verschiedene Verfahren sind verwendet worden [II]. Für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit sind nur Relativmessungen erforderlich. Man kann etwa die Resonanzfrequenz eines Hohlraums aus supraleitendem Material bestimmen. Die Resonanz-

frequenz hängt empfindlich von der Geometrie ab. Wenn die Eindringtiefe mit der Temperatur variiert, so bedeutet das eine Variation der Geometrie des Hohlraumes und damit der Resonanzfrequenz, woraus die Änderung von $\lambda$ bestimmt werden kann [75].

Eine andere Methode verwendet kleine Proben. „Klein" bedeutet dabei Proben, bei denen mindestens eine Dimension vergleichbar mit $\lambda$ wird. Die Grundidee dieser Experimente ist sehr klar. Je kleiner eine Probe wird, umso mehr wird die dünne Oberflächenschicht, in die das Magnetfeld eindringt, die also nicht voll zu der diamagnetischen Abschirmung beiträgt, für das Verhalten der ganzen Probe wirksam. Umso größer sind damit die relativen Abweichungen vom geometrisch vollständigen Abschirmeffekt. Von Shoenberg und Mitarbeitern [76] wurde aus der Messung der Magnetisierung von Quecksilberkolloid, also von kleinen Kügelchen, die Temperaturabhängigkeit von $\lambda$ bestimmt. Abb. 64 zeigt die Ergebnisse in einer Auftragung, die den Vergleich mit Gl. (5–9) erlaubt. Die eingezeichnete Gerade entspricht der Gleichung (5–9). Man sieht hier, wie gut der analytische Ausdruck die Ergebnisse beschreibt.

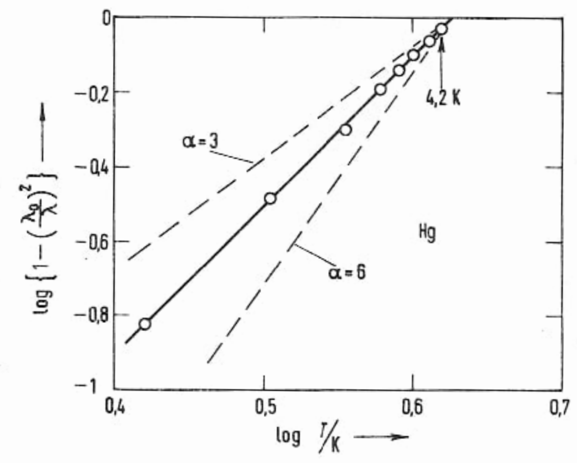



Abb. 64. Zur Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe bei Hg.
Die ausgezogene Kurve entspricht $\alpha = 4$.
Zum Vergleich sind Kurven für $\alpha = 3$ und $\alpha = 6$ gestrichelt eingezeichnet.

Auch dünne Schichten, deren Dicke $d$ vergleichbar mit $\lambda$ ist, stellen solche Proben dar. Wir wollen uns das Verhalten solcher Schichten genauer ansehen, nicht nur weil damit die Eindringtiefe bestimmt werden kann [77], sondern auch und besonders deshalb, weil wir diese Betrachtungen bei der Behandlung des „Zwischenzustandes" in Abschn. 5.1.4 benötigen.

### *5.1.3. Dünne Schichten in einem Magnetfeld parallel zur Oberfläche*

Die Abb. 65 zeigt die Probengeometrie, die wir nun betrachten wollen. In $y$- und $z$-Richtung sei die Probe beliebig groß, so daß wir Randeffekte in diesen Richtungen nicht betrachten müssen. Auch hier gilt für die Größe des Magnetfeldes im Inneren die Differentialgleichung (5–5):

$$\frac{d^2 B_z(x)}{dx^2} - \frac{1}{\lambda^2} B_z(x) = 0 \qquad \lambda = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} \tag{5–5}$$

Nun sollen die Randbedingungen aber die folgenden sein:

$$B_z\left(\frac{d}{2}\right) = B_z\left(-\frac{d}{2}\right) = B_0 \tag{5–10}$$

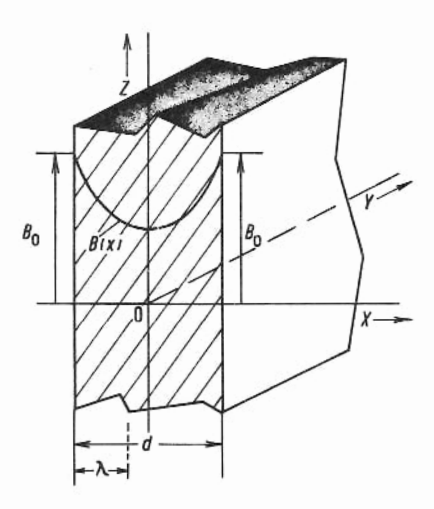



Abb. 65. Ortsabhängigkeit des Magnetfeldes in einer dünnen supraleitenden Schicht.
Bei dem angenommenen Verhältnis $d/\lambda \simeq 3$ nimmt das Magnetfeld nur noch auf etwa den halben Wert ab.

Zur Erfüllung dieser Randbedingungen benötigen wir hier die beiden linear unabhängigen Lösungen:

$$B_1(x) = B_1\,e^{-\frac{x}{\lambda}} \;; \qquad B_2(x) = B_2\,e^{+\frac{x}{\lambda}} \tag{5–11}$$

Die allgemeine Lösung ist eine Linearkombination der beiden unabhängigen Lösungen, wobei die Randbedingungen die Koeffizienten bestimmen. Es muß sein:

$$B_1 e^{\frac{d}{2\lambda}} + B_2 e^{-\frac{d}{2\lambda}} = B_0 \tag{5–12}$$

Da das Problem bei der Wahl unseres Koordinatensystems symmetrisch ist in $x$ und $-x$, muß gelten: $B_1 = B_2 = B^*$

Wir erhalten

$$B^*\left(e^{\frac{d}{2\lambda}} + e^{-\frac{d}{2\lambda}}\right) = B_0 \qquad B^* = \frac{B_0}{2\cosh\frac{d}{2\lambda}} \tag{5–13}$$

Damit wird im Supraleiter:

$$B(x) = B_0 \frac{\cosh \frac{x}{\lambda}}{\cosh \frac{d}{2\lambda}} \tag{5–14}$$

Dieser Verlauf ist in Abb. 65 eingezeichnet. Man sieht deutlich, daß für kleiner werdende Dicke $d$ die Feldvariation immer kleiner wird, weil sich die Abschirmschicht nicht mehr voll aufbauen kann. für $d \ll \lambda$ schließlich haben wir nur noch eine sehr kleine Feldvariation über die Dicke. Das Magnetfeld durchdringt die supraleitende Schicht praktisch homogen.

Ein sehr wichtiges experimentelles Ergebnis betrifft das kritische Feld einer solchen dünnen Schicht. Unter dem kritischen Feld sei das Feld verstanden, das man anlegen muß, um die Supraleitung zu zerstören, anders ausgedrückt, um $G_s$ gleich $G_n$ werden zu lassen. Dieses kritische Feld $B_c$ wird mit abnehmender Dicke der Schicht immer größer. Es kann für Dicken $d \ll \lambda$ um mehr als den Faktor 10 größer sein als das thermodynamische Feld $B_{cth}$, das man beobachtet, wenn die Abschirmschicht voll ausgebildet ist.

Dieser erstaunliche Befund ist recht einfach zu verstehen. Wir hatten in Abschn. 4.1 gesehen, daß die freie Enthalpie des supraleitenden Zustandes mit dem Außenfeld $B_a$ zunimmt. Es ist:

$$G_s(B) = G_s(0) - \int_0^B m \, dB \tag{4–10}$$

wobei $m$ das diamagnetische Moment der Probe ist, das durch die Abschirmströme zustande kommt. Bei einer voll ausgebildeten Abschirmschicht ist die Stromdichte $j_s$ und ihre Abnahme ins Innere des Supraleiters unabhängig von der makroskopischen Dimension der Probe durch das Außenfeld $B_a$ festgelegt. Bei Proben, die in mindestens einer Dimension klein gegen oder vergleichbar mit der Eindringtiefe sind, wird der Zusammenhang zwischen Außenfeld und Abschirmstrom von der Probengeometrie abhängig. Die Abschirmströme zu einem festen $B_a$ werden mit abnehmender Dicke, etwa unserer Schicht, immer kleiner. Das ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die freie Enthalpie des dünnen Supraleiters langsamer mit $B_a$ wächst als die des „dicken". Deshalb sind höhere Felder $B_a$ nötig, um zu erreichen, daß $G_s$ gleich $G_n$ wird.

Qualitativ ist dies auch sehr deutlich aus Abb. 65 zu ersehen. Die Abnahme des Magnetfeldes im Inneren der Schicht ist ein Maß für das diamagnetische Verhalten der Probe. Mit abnehmender Schichtdicke wird die Feldabnahme im Inneren und damit der Diamagnetismus immer kleiner. Um durch ein äußeres Magnetfeld $G_s$ gleich $G_n$ zu machen, müssen wir mit abnehmender Schichtdicke immer größere Außenfelder anlegen.

Um diese Zusammenhänge, die für ein Verständnis des Verhaltens von Supraleitern 1. Art im Magnetfeld sehr wichtig sind, quantitativ zu erfassen, ist es notwendig, die Stromdichte

der Abschirmströme genauer zu betrachten. Wir erhalten die Abschirmstromdichte aus dem Verlauf des Magnetfeldes mit Hilfe der 1. Maxwell-Gleichung[1].

$$\text{rot}\,\vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s \qquad (5-15)$$

Die Stromdichte hat nur eine $y$-Komponente. Diese nimmt wie das Magnetfeld von der Oberfläche ins Innere des Supraleiters ab. Im einzelnen ist:

1. Für den Fall der voll ausgebildeten Abschirmschicht (5.1.2) mit $B$ in $z$-Richtung:

$$\vec{B}(x) = \vec{B}_0\, e^{-\frac{x}{\lambda}} \qquad (5-6)$$

$$\text{rot}\,\vec{B} = -\frac{\partial B_z}{\partial x}\,\vec{e}_y \qquad (5-16)$$

$\vec{e}_y$ ist ein Einheitsvektor in der $y$-Richtung. Die Schreibweise $-\vec{e}_y$ bedeutet einen Einheitsvektor in der $-y$-Richtung. Damit wird:

$$\mu_0 \vec{j}_s = \text{rot}\,\vec{B} = \frac{1}{\lambda} B_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}\,\vec{e}_y \qquad (5-17)$$

Das besagt folgendes: Die Abschirmströme fließen in der $+y$-Richtung. Die Stromdichte an der Oberfläche ist mit dem Außenfeld $B_a$ an der Oberfläche verknüpft durch die Beziehung[2]:

$$\sqrt{\mu_0 \Lambda}\; j_0 = B_0 \qquad (5-18)$$

2. Für die dünne Schicht, die in diesem Abschnitt behandelt wird:

$$\mu_0 \vec{j}_s = -\frac{B_0}{\lambda}\,\frac{\sinh\frac{x}{\lambda}}{\cosh\frac{d}{2\lambda}}\,\vec{e}_y \qquad (5-19)$$

$$\vec{j}_s = -\frac{B_0}{\sqrt{\mu_0 \Lambda}}\,\frac{\sinh\frac{x}{\lambda}}{\cosh\frac{d}{2\lambda}}\,\vec{e}_y \qquad (5-20)$$

Die Abb.66 zeigt die Stromverteilung in einer dünnen Schicht, bei der auf beiden Seiten ein magnetisches Feld $B_0$ parallel zur Schicht und in $z$-Richtung vorhanden ist.

---

1 Wir geben nach wie vor das Magnetfeld an der Oberfläche vor.

2 Nachdem wir die Richtungen festgelegt haben, können wir die Gl.(5–18) als Betragsgleichung schreiben.

An der Oberfläche bei $x = d/2$ haben wir z.B.:

$$\vec{j}_s(d/2) = -\frac{B_0}{\sqrt{\mu_0 \Lambda}} \frac{\sinh\frac{d}{2\lambda}}{\cosh\frac{d}{2\lambda}} \vec{e}_y \qquad (5\text{–}21)$$

Mit abnehmender Dicke wird die Stromdichte an der Oberfläche, die als Abschirmstromdichte zu einem festen $B_0$ gehört, immer kleiner. Hier wird sehr deutlich, daß mit abnehmender Dicke gewissermaßen die Reaktion des Supraleiters auf das angelegte Feld immer kleiner wird. Es bedarf immer größerer Felder $B_0$, um die freie Enthalpie des supraleitenden Zustandes über die Abschirmströme gleich der des normalleitenden werden zu lassen.

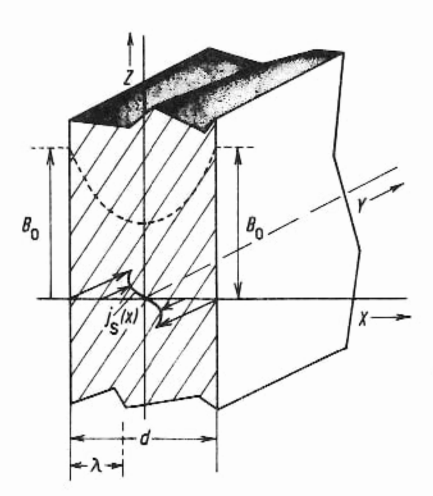



Abb. 66. Ortsabhängigkeit der Abschirmstromdichte $j_s(x)$ in einer dünnen supraleitenden Schicht im oberflächenparallelen Magnetfeld.

Wir können jetzt die Differenz der freien Enthalpien auch ausdrücken mit Hilfe der kritischen Stromdichte $j_s$ an der Oberfläche eines Supraleiters. Es gilt nach Gl.(5–18) und (4–15):

$$G_n - G_s = \frac{\Lambda}{2} j_c^2 \, V \qquad (5\text{–}22)$$

Für „dicke" Supraleiter mit voll ausgebildeter Abschirmschicht bedeutet dies kein neues Ergebnis. Für dünne Supraleiter aber haben wir nun in $j_c$ eine Größe, die nicht geometrieabhängig ist. Sie entspricht damit dem thermodynamischen kritischen Feld $B_{cth}$, während das tatsächliche kritische Feld $B_c$, das wir zur Aufhebung der Supraleitung benötigen, mit abnehmender Dicke immer größer wird.

Wir fassen das wichtige Ergebnis dieses Abschnitts noch einmal zusammen. Für Supraleiter, die in mindestens einer Dimension vergleichbar mit der Eindringtiefe sind, wächst das Außenfeld $B_a$, das zur Aufhebung der Supraleitung notwendig ist. Diese Feststellung wird im folgenden von großer Bedeutung sein.

### *5.1.4. Der Zwischenzustand*

Nach den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts müssen wir eine Frage formulieren. *Warum ist es überhaupt möglich, den supraleitenden Zustand durch ein überkritisches Feld instabil werden zu lassen?* Wir könnten nach den Ergebnissen von Abschn.5.1.3 erwarten, daß der Supraleiter bei Erreichen des kritischen Feldes in sehr feine zum Magnetfeld parallele Bereiche aus abwechselnd supraleitender und normalleitender Phase zerfällt. Die supraleitenden Bereiche könnten dabei dünn sein gegen die Eindringtiefe und somit ein größeres Magnetfeld aushalten, ohne instabil zu werden.

Die Erfahrung lehrt nun, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr wird der supraleitende Zustand einer stabförmigen Probe ($n_M = 0$) bei Erreichen des kritischen Feldes instabil. Daraus müssen wir schließen, daß eine Aufteilung in feine Bereiche energetisch ungünstig ist. Eine einfache Annahme würde dies verständlich machen. Es soll mit jeder Grenzfläche zwischen einem normal- und einem supraleitenden Bereich eine zusätzliche Energie verbunden sein, eine Grenzflächenenergie. Sie verhindert das Aufsplittern eines Supraleiters 1.Art in viele feine Bereiche. Die dafür erforderliche Energie würde diesen Zustand energetisch ungünstiger machen als den normalleitenden.

Diese Grenzflächenenergie bestimmt die magnetische Struktur des sog. Zwischenzustandes. Mit Zwischenzustand bezeichnet man eine Situation, in der ein Supraleiter 1.Art weder vollständig supra- noch vollständig normalleitend ist. Solche Situationen können sehr einfach durch die geometrische Gestalt der Probe geschaffen werden.

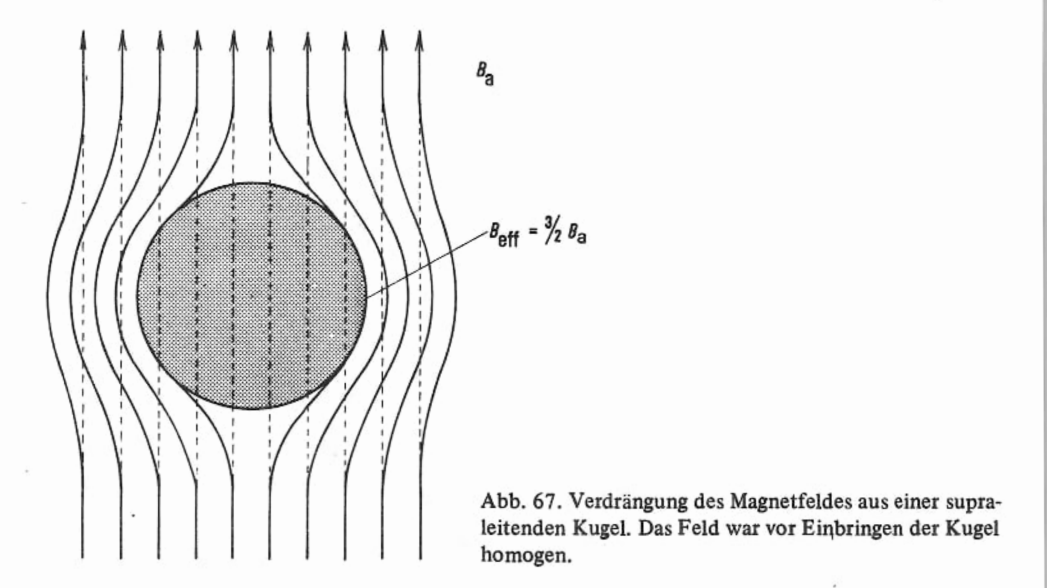



Abb. 67. Verdrängung des Magnetfeldes aus einer supraleitenden Kugel. Das Feld war vor Einbringen der Kugel homogen.

Betrachten wir dazu eine supraleitende Kugel in einem homogenen Außenfeld $B_a$ (Abb.67). Die Abschirmströme in einer dünnen Oberflächenschicht halten das Innere der Kugel feldfrei. Diese Verdrängung des Magnetfeldes führt, wie uns Abb.67 unmittelbar zeigt, zu

einer Feldverstärkung an der Oberfläche der Kugel in Äquatornähe. Der Feldverlauf ergibt sich aus der Überlagerung des homogenen Außenfeldes $B_a$ mit dem Feld der Abschirmströme.

Die Feldverstärkung ist offenbar eine Folge der Geometrie der Probe. Für einfache Körper kann sie durch eine einzige Zahl, den Entmagnetisierungsfaktor, erfaßt werden. Man kann zeigen, daß Körper mit einem Ellipsoid als Oberfläche in einem homogenen Außenfeld eine homogene Magnetisierung haben. Liegt eine Hauptachse des Ellipsoids parallel zum Außenfeld, so ist auch die Magnetisierung parallel zu diesem Feld[1]. Diese Magnetisierung verändert nun das Magnetfeld, das die Probe spürt. Wir nennen dieses Feld das effektive Magnetfeld $B_{eff}$.

Es ist:

$$B_{eff} = B_a - n_M \mu_0 M \tag{5–23}$$

Für einen Supraleiter mit vollständigem Meissner-Effekt ist die Magnetisierung $M$ aus dem effektiven Feld $B_{eff}$ gegeben durch

$$M = -\frac{B_{eff}}{\mu_0} \tag{5–24}$$

Damit wird

$$B_{eff} = B_a + n_M B_{eff} \tag{5–25}$$

oder:

$$B_{eff} = \frac{1}{1 - n_M} B_a \tag{5–26}$$

Das effektive Magnetfeld ist gerade das Feld, das wir am Äquator unmittelbar an der Oberfläche vorfinden. Damit kann das Feld am Äquator bei bekanntem Entmagnetisierungsfaktor $n_M$ bestimmt werden. Für eine Kugel z.B. ist $n_M = 1/3$[2]. Damit erhält man für die ideal diamagnetische Kugel:

$$B_{eff} = \frac{3}{2} B_a \tag{5–27}$$

Die Feldverstärkung bei Entmagnetisierungsfaktoren $n_M > 0$ macht es nun möglich, Werte des äußeren Feldes $B_a$ vorzugeben, für die der Supraleiter weder voll supra- noch voll normalleitend sein kann. Betrachten wir das für den Fall der Kugel näher. Wir stei-

---

1 Es sei daran erinnert, daß die Magnetisierung bei einem Supraleiter durch die Abschirmströme auf der Oberfläche bedingt ist.

2 Für einen Draht mit kreisförmigem Querschnitt ist im Magnetfeld senkrecht der Achse $n_M = \frac{1}{2}$.

gern das Außenfeld $B_a$ und erhalten für $B_a = 2/3\ B_c$ am Äquator das kritische Feld $B_c$. Bei weiterer Steigerung von $B_a$ muß die Supraleitung am Äquator zerstört werden. Die Kugel kann jedoch nicht vollständig normalleitend werden, weil dann das Feld im Innern gleich dem Außenfeld und damit kleiner als $B_c$ werden würde. Der Supraleiter geht in den Zwischenzustand, d.h. er spaltet auf in supraleitende und normalleitende Bereiche.

Bevor wir diese Aufspaltung näher behandeln, wollen wir das Verhalten im Zwischenzustand phänomenologisch beschreiben. Bei $B_a = B_c$ muß die Probe vollständig normalleitend sein. Es zeigt sich, daß im ganzen Bereich $2/3\ B_c < B_a < B_c$ am Äquator gerade $B_c$ beobachtet wird. Die normalleitenden Anteile im Innern der Kugel nehmen mit wachsendem $B_a$ gerade so zu, daß die verbleibende Feldverdrängung am Äquator $B_c$ ergibt. Man könnte auch sagen, daß im Zwischenzustand der Entmagnetisierungsfaktor $n_M$ von $B_a$ abhängig wird. Messen wir den magnetischen Fluß durch eine Induktionsspule um den Äquator, so wächst dieser Fluß $\Phi$ monoton mit $B_a$. Abb.68 zeigt dieses Verhalten.

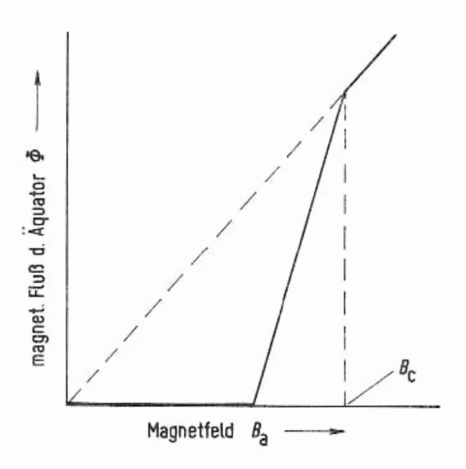



Abb. 68. Magnetischer Fluß $\Phi$ durch die Äquatorebene einer Kugel als Funktion des Außenfeldes $B_a$.

Die magnetische Struktur einer Kugel im Zwischenzustand wurde eingehend untersucht [78]. Es liegen normal- und supraleitende Bereiche nebeneinander vor. Wir haben also Phasengrenzflächen zwischen der Normal- und der Supraphase. Diese Phasengrenzflächen werden durch die Gegenwart des kritischen Feldes parallel zur Grenzfläche stabilisiert. *Für jede Zwischenzustandsstruktur müssen die Phasengrenzen parallel zum Magnetfeld verlaufen.* Diese Aussage gilt immer. Bei komplizierteren Zwischenzustandsstrukturen, wie sie in Supraleitern bei einem äußeren Feld und gleichzeitiger Strombelastung (s. Abschn.6.1) auftreten, kann dies zu überraschenden Effekten führen.

Da die Ausbildung der Grenzflächen Energie erfordert, kann die Aufteilung, wie wir schon erkannt haben, nicht beliebig fein sein. Die Probe muß in einen Zustand gehen, bei dem größere supra- und normalleitende Bereiche nebeneinander vorhanden sind. Die Aufteilung wird durch die Forderung bestimmt, daß die freie Enthalpie des Systems ein Minimum wird. Diese Forderung erlaubt es aus Messungen der Struktur des Zwischenzustandes die Grenzflächenenergie zu bestimmen.

Wir können nicht auf die Einzelheiten solcher Rechnungen eingehen. Wir wollen nur einige besonders einfache Ergebnisse nennen. Der Übergang in den Zwischenzustand sollte für eine Kugel bei $B_a = \frac{2}{3} B_c$ erfolgen. Mit diesem Übergang ist aber der Aufbau von Grenzflächen verbunden. Dafür ist wegen der positiven Grenzflächenenergie ein endlicher Energiebetrag erforderlich, der vom Magnetfeld geliefert werden muß. Dies führt dazu, daß der Übergang in den Zwischenzustand nicht exakt bei $B_a = 2/3\, B_c$, sondern erst bei einem etwas höheren Feld erfolgt. Das Feld wird gewissermaßen noch solange über den kritischen Wert hinaus verdrängt, bis die gespeicherte Feldenergie ausreicht, um die erforderlichen Grenzflächen zu schaffen. Diese Überhöhung wurde für Drähte in einem Magnetfeld senkrecht zur Achse beobachtet und in der hier beschriebenen Weise gedeutet [II].

Über die Strukturen, die im Zwischenzustand auftreten können, liegen detaillierte Untersuchungen vor. Dabei sind verschiedene Verfahren angewendet worden. Für eine Kugel aus Zinn wurde die geometrische Anordnung von supra- und normalleitenden Bereichen mit kleinen Wismutdrähtchen abgetastet [78]. Dazu wurde die Kugel in einer Ebene durch den Äquator aufgeschnitten und die beiden Hälften so fixiert, daß ein dünner Spalt von wenigen zehntel Millimetern entstand. In diesen Spalt konnte das Wismutdrähtchen als Feldsonde eingeführt werden. Dabei wurde der elektrische Widerstand, der bei Wismut relativ stark vom Magnetfeld abhängt, beobachtet. Normalleitende Bereiche werden durch das in ihnen vorhandene Magnetfeld erkannt. Die supraleitenden Bereiche dagegen sind feldfrei. Der kleine Spalt zwischen den beiden Halbkugeln verzerrt diese Bereiche, deren Grenzflächen parallel zum Magnetfeld verlaufen, kaum. Mit diesem Verfahren sind „Landkarten" des Zwischenzustandes aufgenommen worden [79].

In neuerer Zeit werden zwei wesentlich direktere Verfahren verwendet, die sofort ein Gesamtbild der Struktur liefern. Es sind dies:

1. Die Dekoration der supraleitenden Bereiche mit einem diamagnetischen Pulver,
2. Die Sichtbarmachung der normalleitenden Bereiche mit Hilfe des sog. Faraday-Effektes.

Beim Verfahren 1 wird auf die Probe im Zwischenzustand ein feines Pulver einer supraleitenden Substanz gestreut. Meist verwendet man Niobpulver [80], das wegen seiner ziemlich hohen Übergangstemperatur von 9,2 K für viele Supraleiter mit kleinerem $T_c$ in den für die Stabilisierung des Zwischenzustandes notwendigen Magnetfeldern noch voll supraleitend bleibt. Die kleinen supraleitenden Niobkörnchen sind ideale Diamagnete. Sie werden aus den Gebieten hoher Magnetfeldstärke herausgedrängt und sammeln sich daher an der Oberfläche dort, wo supraleitende Bereiche vorliegen. Die Abb. 69 zeigt ein so gewonnenes Bild der Zwischenzustandsstruktur einer Platte. Ein anderes Beispiel ist in Abb. 89 für den Fall eines stromstabilisierten Zwischenzustandes in einem Draht wiedergegeben.

Beim Verfahren 2 wird eine dünne Platte eines magneto-optisch aktiven[1] Materials auf die als Spiegel ausgebildete Oberfläche des Supraleiters gelegt. Durchstrahlt man nun diese

---

1 Solche Materialien, z.B. Zer-Gläser, haben die Eigenschaft, die Polarisationsebene einer durch das Material laufenden Lichtwelle in Gegenwart eines Magnetfeldes zu drehen. Dieser Effekt wird Faraday-Effekt genannt.
Michael Faraday, englischer Physiker, 22.9.1791 – 25.8.1867.

Platte mit linear polarisiertem Licht und beobachtet das in der spiegelnden Oberfläche des Supraleiters reflektierte Licht, so ist die Polarisationsebene des Lichtes dort etwas gegen die ursprüngliche Richtung verdreht, wo ein Magnetfeld vorhanden ist, dort also, wo normalleitende Bereiche sind. Durch eine geeignete Polarisationsoptik können so die normal- und supraleitenden Bereiche in einer hell-dunkel Struktur sichtbar gemacht werden. Dieses Verfahren hat gegenüber der Pulverdekoration den Vorteil, daß es auch gestattet, Bewegungsvorgänge in der Zwischenzustandsstruktur, also zeitliche Veränderungen, zu beobachten. Es sind sehr eindrucksvolle Filme von den Vorgängen während des Durch-

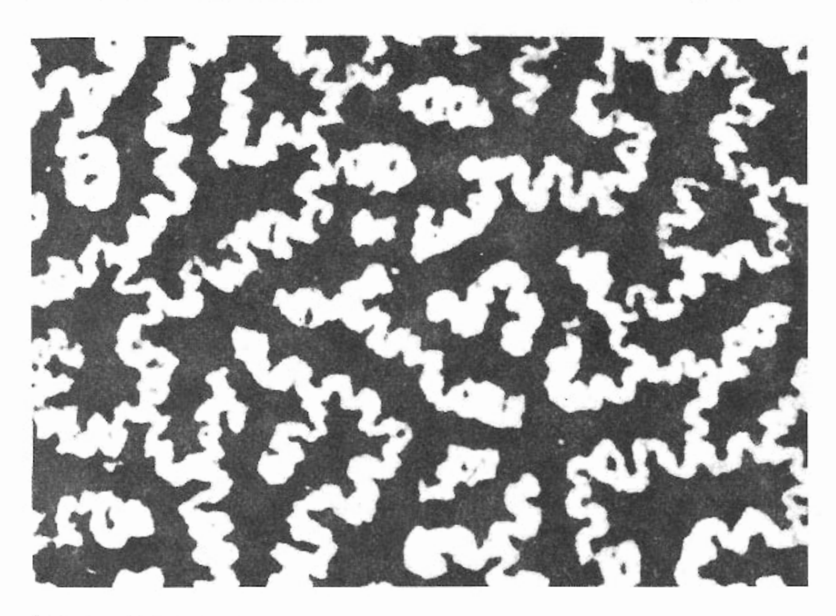
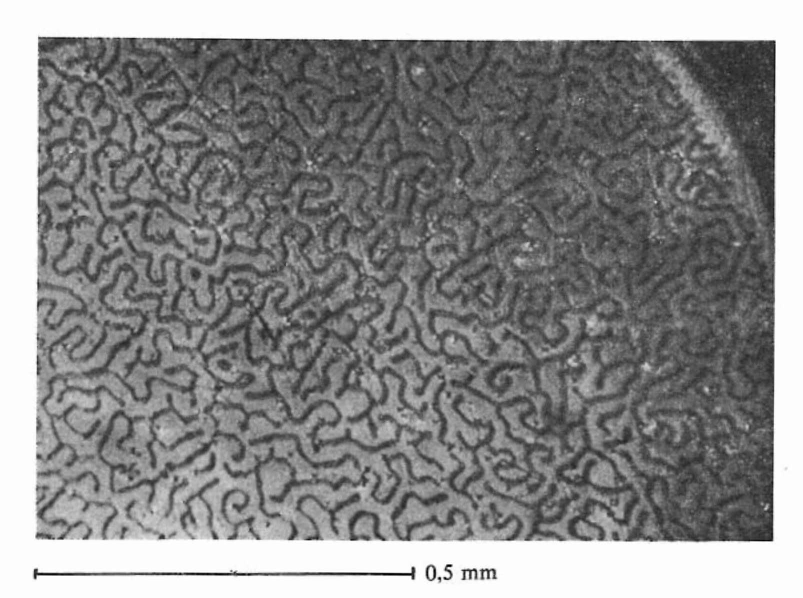


Abb. 69. Zwischenzustandsstruktur einer Indium-Platte.
In-Reinheit: 99,999 At%,
Dicke 11,7 mm, Durchmesser 38 mm, $B_a/B_{cth} = 0,1$ ,
$T = 1,98$ K; $T_c$ von In ist 3,42 K
Übergang N ⟶ S; 5x vergrößert
(mit freundlicher Genehmigung der Autoren aus: F. Haenssler u. L. Rinderer: Helv. Phys. Acta *40*, 659 (1967), Fig. 35).

laufens des Zwischenzustandes gemacht worden. Abb.70 gibt ein Bild einer Zwischenzustandsstruktur wieder, das mit diesem Verfahren gewonnen worden ist. Die Grenzen der Auflösung liegen für dieses Verfahren zur Zeit bei etwa 0,5 $\mu$m [81]. Feinere Strukturen, wie wir sie in den folgenden Abschnitten für Supraleiter 2.Art kennenlernen werden, können mit dieser Methode z.Z. noch nicht untersucht werden.

Wir kommen zum Schluß dieser kurzen Beschreibung des Zwischenzustandes noch einmal auf die Möglichkeiten zurück, diesen Zustand zu stabilisieren. Einmal gelingt dies durch die Geometrie der Probe. Für alle Proben mit einem Entmagnetisierungsfaktor $n_M > 0$ gibt es einen Bereich des Außenfeldes $B_a$, in dem die Probe in den Zwischenzustand gehen muß. Die entscheidende Stabilisierungsursache liegt darin, daß die Probe auf das effektive Magnetfeld $B_{eff}$ zurückwirken kann. Die Probe kann durch Erhöhung

des normalleitenden Anteils das $B_{eff}$ bei festem $B_a$ verkleinern. So ergibt sich zu jedem $B_a$ im Stabilitätsbereich ein bestimmter Anteil normalleitender Substanz. Es handelt sich um ein stabiles Gleichgewicht. Bei Zu- bzw. Abnahme dieses Anteils an Normalleitung wird das effektive Feld $B_{eff}$ verkleinert bzw. vergrößert. Als Folge wird auch der normalleitende Anteil verkleinert bzw. vergrößert und damit das System zum Gleichgewicht zurückgeführt.



0,5 mm

Abb. 70. Zwischenzustandsstruktur mit Hilfe des Faraday-Effektes aufgenommen. Pb-Schicht 7 μm dick, magnteooptisch aktive Schicht aus EuS und $EuF_2$ ca. 1000 Å dick, Magnetfeld $B = 0{,}77\ B_c$ senkrecht zur Schicht. Die dunklen Stellen entsprechen supraleitenden Bereichen (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von Herrn Kirchner, Forschungslabor der Fa. Siemens, München).

Nun können wir auch für Proben mit $n_M = 0$ eine experimentelle Anordnung finden, die es gestattet, beliebige Zwischenzustände zu stabilisieren. Wir wollen die Anordnung kurz beschreiben, weil sie besonders eindringlich die für die Stabilisierung entscheidende Rückwirkung der Probe auf die „Ursache" zeigt.

In Abb. 71 ist eine solche Anordnung schematisch wiedergegeben. Eine stabförmige Probe ($n_M = 0$) wird im Inneren einer Spule angeordnet. Diese Spule ist nun aus einem supraleitenden Draht gewickelt (z.B. Niobdraht), der bei den auftretenden Feldstärken voll supraleitend bleibt. Um in dieser supraleitenden Spule einen Dauerstrom anzuwerfen, sind einige Windungen räumlich getrennt. Durch Annähern eines Permanentmagneten kann in dem ganzen System ein Suprastrom angeworfen werden. Erreicht nun das Feld an der Oberfläche der Probe den kritischen Wert $B_c$, so muß zumindest bereichsweise Normalleitung auftreten. Dabei wird aber ein Induktionsvorgang ausgelöst, der nach der Lenzschen Regel die Ursache der Flußvergrößerung -- das bedeutet das Auftreten von normalleitenden Bereichen -- schwächt, d.h. der Strom in der Spule nimmt ab. Wir müssen den

Magneten weiter nähern; so können wir allmählich die gesamte Probe in die Normalleitung überführen.[1]

Hier sieht man die zur Stabilisierung des Zwischenzustandes führende Rückwirkung der Probe auf die Ursache, nämlich den Strom in der supraleitenden Spule, sehr deutlich, weil diese Rückwirkung über ein bekanntes Phänomen, nämlich die elektromagnetische Induktion, zustande kommt. Wir werden bei der Behandlung des Supraleiters mit Strombelastung sehen, daß man auch da jeden gewünschten Zwischenzustand stabilisieren kann.

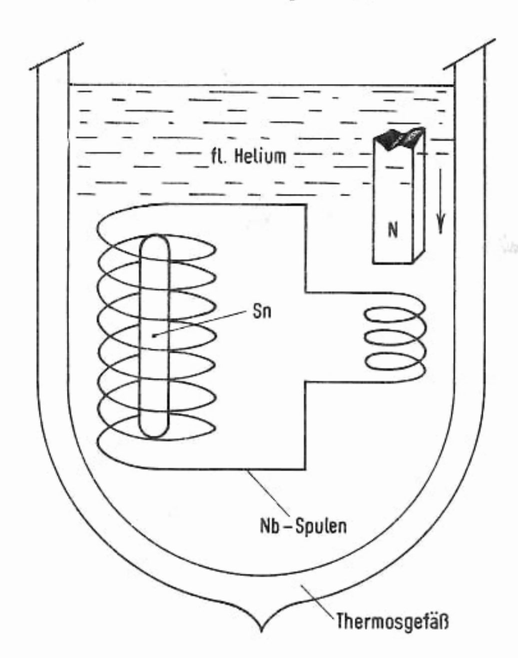



Abb. 71. Versuchsanordnung zur Stabilisierung des Zwischenzustandes für eine stabförmige Probe ($n_M \simeq 0$).

Wir halten zusammenfassend fest, daß im Zwischenzustand normal- und supraleitende Bereiche nebeneinander vorliegen.

### *5.1.5. Die Phasengrenzenergie*

Um das Verhalten eines Supraleiters 1. Art im Magnetfeld, insbesondere im Zwischenzustand, verstehen zu können, mußten wir annehmen, daß für den Aufbau einer Grenzfläche zwischen einem supraleitenden und einem normalleitenden Bereiche eine bestimmte endliche

---

1 Die Arbeit, die wir bei einer isothermen Prozeßführung durch die Verschiebung des Magneten verrichten müssen, ergibt sich aus der Energie des Suprastromes: $E(i_S) = L \cdot i_S^2$, wobei $L$ der Selbstinduktionskoeffizient des Spulensystems ist. Solange der Stab supraleitend ist, haben wir ein konstantes $L_1$ und die Energie nimmt mit $i_S^2$ zu. Während der Umwandlung wird $L$ wegen des eindringenden Flusses größer und nimmt bei völlig normalleitender Probe den Wert $L_2$ an. Der Strom $i_s$ bleibt dabei konstant $i_{sc}$. Wir haben also bei der Umwandlung eine Energie $(L_2 - L_1) \cdot i_{sc}^2$ zuzuführen.

Energie pro Flächeneinheit erforderlich ist. Diese positive[1] Grenzflächenenergie verhindert das Aufsplittern in sehr feine supraleitende Bereiche.

Wir wollen nun diese Grenzflächenenergie etwas genauer betrachten. Dabei werden wir erkennen, daß durchaus Bedingungen denkbar sind, unter denen eine Grenzfläche keinen Energieaufwand erfordert, sondern sogar mit einem Energiegewinn verbunden ist. Supraleiter, für die diese Bedingungen erfüllt sind, nennt man Supraleiter 2. Art. Die Überlegungen zur Grenzflächenenergie führen uns zwanglos zu dieser Gruppe von Supraleitern, deren Eigenschaften in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

Es sei zunächst noch einmal betont, daß wir homogenes Material und konstante Temperatur voraussetzen. Unter diesen Voraussetzungen muß an einer Grenzfläche gerade das kritische Feld $B_{\mathrm{cth}}$ vorhanden sein. Im Normalleiter ist $B \geqslant B_{\mathrm{cth}}$ und im Supraleiter fällt $B$ innerhalb einer Schichtdicke der Größenordnung $\lambda$ ab.

Der Unterschied zwischen einem normalleitenden und einem supraleitenden Bereich einunddesselben Materials liegt nun darin, daß im Normalzustand die Cooper-Paardichte $n_{\mathrm{C}}$ null ist, während sie im Supraleiter einen bestimmten vom Material und von der Temperatur abhängigen Wert $n_{\mathrm{C}}(T)$ hat. Wir erinnern daran, daß die Kondensation zu Cooper-Paaren gerade die Absenkung der freien Enthalpie bewirkt, die den Supraleiter unterhalb von $T_{\mathrm{c}}$ gegenüber dem Normalleiter thermodynamisch stabil macht.

Das Entscheidende für unsere Überlegungen ist nun, daß die Anzahldichte $n_{\mathrm{C}}(T)$ der Cooper-Paare an der Grenzfläche nicht unstetig von $n_{\mathrm{C}}(T)$ auf null springen kann. Die starke Korrelation zwischen den Cooper-Paaren (s. Abschn. 2.2) bringt es mit sich, daß eine räumliche Variation von $n_{\mathrm{C}}(T)$ nur über Abstände erfolgen kann, die größer sind als eine charakteristische Länge, die man die Kohärenzlänge $\xi_{\mathrm{GL}}$ nennt. Der Index GL soll andeuten, daß diese Kohärenzlänge eine entscheidende Größe in der Theorie der Supraleiter 2. Art von Ginsburg und Landau ist.

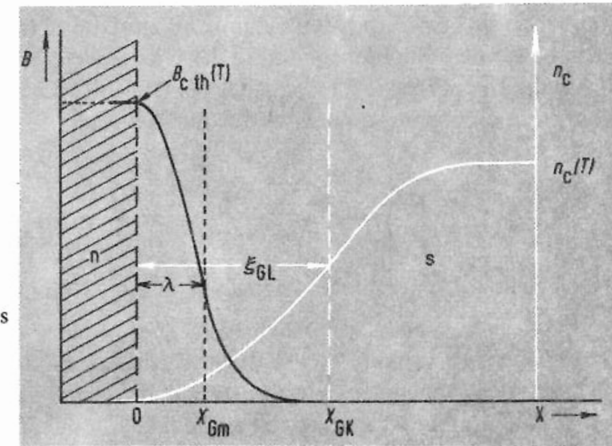



Abb. 72. Örtliche Variation von $B$ und $n_{\mathrm{C}}$ an einer Grenzfläche zwischen Normal- und Supraleitung innerhalb eines homogenen Materials bei der Temperatur $T$.
$x_{\mathrm{Gm}}$ = „magnetische Grenze"
$x_{\mathrm{GK}}$ = „Kondensationsgrenze"

---

1 Positiv nennen wir die Energie, weil beim Aufbau der Grenzfläche dem System, hier dem Supraleiter, Energie zugeführt werden muß.

In Abb. 72 sind die Verhältnisse an einer Grenzfläche dieser Art schematisch dargestellt. Im Normalgebiet links ($x < 0$) ist das Magnetfeld gerade $B_{cth}$ oder größer. Damit wird der normalleitende Zustand in diesem Bereich stabilisiert, weil die Verdrängung des Magnetfeldes mehr freie Enthalpie erfordern würde als durch den Übergang in die Supraleitung zur Verfügung gestellt werden kann[1]. Im Supraleiter ($x > 0$) steigt die Cooper-Paardichte innerhalb der Kohärenzlänge auf den Gleichgewichtswert $n_s(T)$. Wir haben hier angenommen, daß für den betrachteten Supraleiter gelten soll:

$$\xi_{GL} > \lambda \tag{5–28}$$

Nun müssen wir in der Grenzschicht zwei Energiebeiträge vergleichen, nämlich die mit der Verdrängung des Magnetfeldes verknüpfte Energie $E_B$ und die durch die „Kondensation" der Cooper-Paare freiwerdende Energie $E_C$. Im Normalleiter ist $E_B = E_C = 0$. Es wird kein Magnetfeld verdrängt und es sind keine Cooper-Paare vorhanden. Tief im Inneren des supraleitenden Bereiches ist bei Anliegen des kritischen Feldes $B_{cth}$ an der Grenzfläche – was wir ja angenommen haben – $E_B = E_C = \frac{1}{2\mu_0} B_{cth}^2 \cdot V$ (s. Gl. (4–15)). Die volle „Kondensationsenergie" ist gerade gleich der Verdrängungsenergie.

In der Grenzschicht haben nun beide Energien nicht den vollen Wert. Das Magnetfeld ist nicht vollständig abgeschirmt, sondern dringt bis auf eine Tiefe $\lambda$ ein. Die Verdrängungsenergie ist um einen Betrag

$$\Delta E_B = F \cdot \lambda \cdot \frac{1}{2\mu_0} B_{cth}^2 \tag{5–29}$$

($F$ = Fläche der betrachteten Grenzschicht)

kleiner, als sie bei völliger Verdrängung bis zur Grenze (Abb. 72, $x = 0$) sein würde. Aber auch die Kondensationsenergie ist in der Grenzschicht dadurch erniedrigt, daß die Anzahldichte der Cooper-Paare kleiner ist als der Gleichgewichtswert $n_c(T)$. Diese Abnahme der Kondensationsenergie können wir ausdrücken durch:

$$\Delta E_C = F \cdot \xi_{GL} \cdot \frac{1}{2\mu_0} B_{cth}^2 \tag{5–30}$$

($F$ = Fläche der betrachteten Grenzschicht, $\xi_{GL}$ = Kohärenzlänge der Ginsburg-Landau-Theorie)

Dabei haben wir $\lambda$ und $\xi_{GL}$ so definiert, daß die Energiebeträge $\Delta E_B$ und $\Delta E_C$ die gleichen Werte annehmen, wie für den Fall, daß einerseits das Magnetfeld bis zu einer Tiefe $\lambda$ voll eindringt und dann unstetig auf null abfällt und andererseits die Cooper-Paardichte

---

1 Die Grenze ist nur dann stabil, wenn eine Verrückung nach links bzw. nach rechts das Magnetfeld zu- bzw. abnehmen läßt.

erst bei $\xi_{GL}$ auf den vollen Wert $n_c(T)$ springt. Wir haben damit sozusagen eine „magnetische Grenze“ und eine „Kondensationsgrenze“ festgelegt. Für den hier angenommenen Fall $\xi_{GL} > \lambda$ wird:

$$\Delta E_C - \Delta E_B = (\xi_{GL} - \lambda) \cdot F \cdot \frac{1}{2\mu_0} B_{cth}^2 > 0 \qquad (5\text{–}31)$$

Der Verlust an Kondensationsenergie ist größer als der Gewinn an Verdrängungsenergie. Um eine solche Grenze aufzubauen, müssen wir dem System pro Flächeneinheit der Grenzfläche einen Energiebetrag $\alpha_{gr}$ zuführen, der gegeben ist durch:

$$\alpha_{gr} = (\xi_{GL} - \lambda) \cdot \frac{1}{2\mu_0} B_{cth}^2 \qquad (5\text{–}32)$$

Abb. 73 zeigt die örtliche Variation der Energiedichten $\epsilon_B$ und $\epsilon_C$ und deren Differenz, die ein Maximum durchläuft.

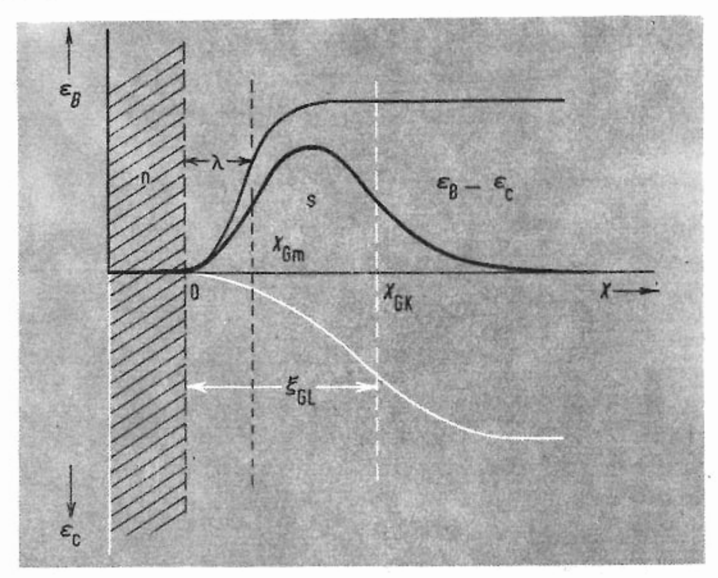



Abb. 73. Örtliche Variation der Verdrängungsenergie $\epsilon_B$ und der Kondensationsenergie $\epsilon_C$ pro Volumen an der Grenzfläche

$$\int_0^{x \gg x_{GK}} (\epsilon_B - \epsilon_C) F \, dx = (\xi_{GL} - \lambda) F \frac{1}{2\mu_0} B_{cth}^2 \,.$$

Wir sehen hier ganz deutlich, daß die Bildung einer Grenzschicht zwischen einem normal- und einem supraleitenden Bereich in einem homogenen Material Energie erfordert, wenn $\xi_{GL}$ größer ist als $\lambda$[1]. Für $\xi_{GL} = \lambda$, d.h. wenn die magnetische Grenze mit der Konden-

---

1 Es muß erwähnt werden, daß die Eindringtiefe eines Magnetfeldes an einer Grenzfläche im Metall etwas anders sein wird, als an einer Grenzfläche zu einem Isolator. Der Grund liegt in der örtlichen Variation der Cooper-Paardichte. Wir haben diesen Unterschied hier nicht berücksichtigt.

sationsgrenze zusammenfällt, wird $\epsilon_{gr} = 0$ und für $\xi_{GL} < \lambda$ schließlich würde man beim Aufbau einer Grenzfläche Energie gewinnen. Ein Supraleiter mit dieser Eigenschaft würde die tiefste freie Enthalpie annehmen, wenn möglichst viele Grenzflächen aufgebaut würden. Wir werden in den folgenden Abschnitten sehen, daß sich dann ein ganz neuer Zustand, der für Supraleiter 2. Art charakteristische „Gemischte Zustand" (mixed state), einstellt.

Die wesentlich neue Größe dieser Überlegung ist die Kohärenzlänge $\xi_{GL}$, die uns ein Maß für die „Steifheit" der Cooper-Paardichte gibt. Wir können diese „Steifheit" aus unserer Vorstellung über die starke Korrelation der Cooper-Paare untereinander verstehen. Die historische Entwicklung verlief ganz anders. Längst vor der BCS-Theorie wurde von Pippard (1951) [82] zur Deutung von Hochfrequenzmessungen an Supraleitern eine Kohärenzlänge postuliert[1]. Auch die phänomenologische Theorie von Ginsburg und Landau [83], in der die Kohärenzlänge eine entscheidende Bedeutung hat, wurde schon 1950 entwickelt.

Wir haben nun 3 charakteristische Längen eingeführt:
1. die Eindringtiefe $\lambda$
2. die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares $\xi_{Co}$
3. die Kohärenzlänge $\xi_{GL}$

Die Eindringtiefe $\lambda$ ist ein Maß für das Abklingen eines Magnetfeldes im Inneren des Supraleiters.

Die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares $\xi_{Co}$ ist ein Maß für den Abstand, über den die Korrelation zu Cooper-Paaren $\{+\vec{k}_{\uparrow}, -\vec{k}_{\downarrow}\}$ wirksam ist.

Die Kohärenzlänge $\xi_{GL}$ gibt an, über welche kleinste Länge die Cooper-Paardichte variieren kann.

Diese 3 charakteristischen Längen hängen von der Temperatur $T$ und von der freien Weglänge $l^*$[2] in verschiedener Weise ab. Die Tab. 8 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Abhängigkeiten. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist sofort einleuchtend, wenn man bedenkt, daß die Cooper-Paardichte eine Funktion der Temperatur ist. Auch der Einfluß der freien Weglänge wird verständlich, zumindest rein qualitativ, aus der Tatsache, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung sowohl die freie Weglänge als auch die Korrelation zu Cooper-Paaren bestimmt.

Die in der Tab. 8 aufgeführten Größen können in verschiedener Weise durch andere wichtige Parameter eines Supraleiters ausgedrückt werden. Zwischen ihnen bestehen außerdem Beziehungen. Es seien hier nur einige wenige angegeben.

---

1 Mit dieser Kohärenzlänge konnte Pippard die Londonsche Theorie dahingehend erweitern, daß die Suprastromdichte $j_S(x, y, z)$ nicht mehr nur vom Magnetfeld $B(x, y, z)$ am Ort $(x, y, z)$, sondern von einem mittleren Feld in einem Bereich mit einer Ausdehnung von der Größenordnung der Kohärenzlänge abhängen sollte.

2 Die mittlere freie Weglänge $l^*$ gibt an, welchen Weg ein Leitungselektron im Mittel zwischen zwei Stößen frei durchfliegen kann.

Tab. 8. Charakteristische Längen

| charakterist. Länge | Temperatur-abhängigkeit | Abhängigkeit von $l^*$ |
|---|---|---|
| $\lambda$ | $\lambda(T,\infty) = \lambda(0,\infty) \cdot \left\{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right\}^{-1/2}$ | $\lambda(0,l^*) \approx \lambda(0,\infty) \cdot \left\{\frac{\xi_{Co}}{l^*}\right\}^{1/2}$ |
| $\xi_{Co}$ | $\xi_{Co}$ ist praktisch unabhängig von $T$ | $\frac{1}{\xi_{Co}(l^*)} = \frac{1}{\xi_{Co}(\infty)} + \frac{1}{l^*}$ |
| $\xi_{GL}$ | $\xi_{GL}(T,\infty) = \xi_{Co}(\infty) \cdot \left\{\frac{T_c}{T_c - T}\right\}^{1/2}$ für $T \to T_c$ | $\xi_{GL}(T,l^*) \approx \xi_{Gl}(T,\infty) \cdot \sqrt{\frac{l^*}{\xi_{Co}(\infty)}}$ für $l^* \to 0$ |

*Bemerkung:* Die Ginsburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL}$ ist unter allen Bedingungen größer als die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares $\xi_{Co}$. Die Anzahldichte der Cooper-Paare kann sicher nicht auf Abständen variieren, die kleiner sind als die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares.

Es ist z.B.:

a) $$\xi_0 = 0{,}18 \frac{\hbar \cdot v_F}{k_B T_c} \qquad \text{BSC-Theorie} \qquad (5\text{–}33)$$

mit $$\xi_0 = \frac{2}{\pi} \xi_{Co} (T = 0, l^* \Rightarrow \infty)$$

($v_F$ = Fermi-Geschwindigkeit, $k_B$ = Boltzmann-Konstante)

b) $$\lambda = \sqrt{\frac{m_C}{n_C 4 e^2 \mu_0}} \qquad (5\text{–}34)$$

($m_C$ und $n_C$ sind Masse und Anzahldichte der Cooper-Paare)

c) $$\xi_{GL} \simeq \xi_{Co} \frac{\lambda(T, l^*)}{\lambda(0, \infty)} \qquad (5\text{–}35)$$

Solche Beziehungen sind meist nur für einzelne Bereiche von $T$ und $l^*$ gute Näherungen. Ihre mathematische Herleitung aus der mikroskopischen Theorie erfordert im allgemeinen einen beachtlichen Aufwand.

Natürlich hängen Größen wie $\lambda$ und $\xi_{GL}$ bzw. $\xi_{Co}$ auch von den charakteristischen Festkörperparametern ab, d.h. sie sind Materialkonstanten. Über diese Zusammenhänge ist noch relativ wenig bekannt.

## 5.2. Supraleiter 2. Art

Die Betrachtung einer Grenzschicht zwischen einem normal- und einem supraleitenden Bereich in (Abschn. 5.1.5) hat uns gezeigt, daß für den Fall $\lambda > \xi_{GL}$ der Aufbau der Grenzschicht mit einem Energiegewinn verbunden sein kann. Es muß dafür folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\xi_{GL} \cdot F \cdot \frac{1}{2\mu_0} B_{cth}^2 - \lambda \cdot F \cdot \frac{1}{2\mu_0} B^2 < 0 \qquad (5\text{–}31)$$

also:

$$\xi_{GL} B_{cth}^2 < \lambda B^2 \qquad (5\text{–}36)$$

oder:

$$\frac{B_{cth}^2}{B^2} < \frac{\lambda}{\xi_{GL}} \qquad (5\text{–}37)$$

Wir erwarten demnach, daß bei Supraleitern, für die $\lambda$ größer ist als $\xi_{GL}$, schon bei Magnetfeldern B, die kleiner sind als $B_{cth}$, das Magnetfeld in den Supraleiter eindringen kann und dabei örtliche Variationen von $B$ und der Cooper-Paardichte $n_C$ auftreten, ähnlich wie wir sie an einer Grenzschicht vorliegen haben.

Aus den Beziehungen, die wir in Tab. 8 angegeben haben, ist zu ersehen, daß wir die Bedingung $\xi_{GL} < \lambda$ immer dadurch erreichen können, daß wir die freie Weglänge $l^*$ genügend klein machen. Nach Tab. 8 Spalte 3 wächst $\lambda$ mit abnehmenden $l^*$ schwach an; dagegen nimmt $\xi_{GL}^*$ mit $\sqrt{l^*}$ ab.

Eine Verkleinerung der freien Weglänge ist nun leicht dadurch zu erhalten, daß wir dem betrachteten Supraleiter eine geringe Menge Fremdmetall zulegieren. An den Fremdatomen werden die Elektronen gestreut und dadurch ihre freie Weglänge verkleinert. Legierungen sind in der Tat – wie wir sehen werden – im allgemeinen Supraleiter 2. Art.

Das besondere Verhalten von supraleitenden Legierungen ist schon in den 30er Jahren experimentell erkannt worden. DeHaas und Voogd [84] fanden, daß Blei-Wismut-Legierungen in Magnetfeldern bis zu ca. 20 kGauß noch supraleitend bleiben, in Feldern also, die um mehr als den Faktor 20 größer sind als das kritische Feld von reinem Blei. Man

versuchte diese hohen kritischen Felder mit dem sog. Schwammodell (sponge model) nach Mendelssohn [85] zu verstehen. Danach sollte ein Netzwerk von feinen Ausscheidungen etwa an Korngrenzen die hohen kritischen Felder bedingen. Wenn man diese Ausscheidungen wenigstens in einer Dimension klein annahm gegen die Eindringtiefe, so konnte man allein auf Grund dieser Geometrie die hohen kritischen Felder qualitativ verstehen (s. Abschn. 5.1.3). Wir wissen heute, daß dieses Schwammodell sicherlich bei vielen Legierungen seine Berechtigung hat, daß es aber auch homogene Supraleiter, eben die Supraleiter 2. Art gibt, die bis zu sehr großen Magnetfeldern noch supraleitend bleiben.

Qualitativ ist es sehr einfach zu verstehen, warum ein Supraleiter höhere Magnetfelder aushalten kann, wenn er das Feld zumindest partiell eindringen läßt. Die Verdrängungsenergie, die ja die freie Enthalpie des supraleitenden Zustandes im Magnetfeld erhöht, wird beim Eindringen des Feldes verkleinert. Man benötigt deshalb größere Außenfelder, um die freie Enthalpie des supraleitenden Zustandes gleich der des normalleitenden zu machen. Mit einer ganz ähnlichen Überlegung haben wir die Zunahme des effektiven kritischen Feldes bei dünnen Supraleitern, in die ja das Feld auch eindringen kann, verstanden.

Natürlich müssen wir nach (Abschn. 5.1.5) erwarten, daß mit dem Eindringen des Feldes auch die Kondensationsenergie verkleinert wird. Der Gewinn beim Abbau der Verdrängungsenergie kann aber für $\lambda \gg \xi_{GL}$ wesentlich größer sein, als der Verlust an Kondensationsenergie.

Quantitativ werden die Supraleiter 2. Art durch die sog. GLAG-Theorie beschrieben. Ausgehend von einer phänomenologischen Theorie von Ginsburg und Landau [83], die eine Erweiterung der Londonschen Theorie [52] ist – in Anhang B sind die wesentlichen Gedanken dieser Theorie skizziert –, wurden von Abriskosov [86] konkrete Lösungen für bestimmte Bedingungen angegeben. Gorkov [87] hat schließlich die Verbindung zur mikroskopischen BCS-Theorie hergestellt. Nach den vier Wissenschaftlern, die diese Theorie entwickelt haben, hat sie den Namen GLAG-Theorie erhalten.

Diese phänomenologische Theorie hat nicht zuletzt deshalb so große Bedeutung bekommen, weil sie die technisch interessanten Supraleiter erfaßt. Die großen supraleitenden Magnete, die heute schon gebaut werden (s. Abschn. 9.1), wären sicher nicht möglich geworden, wenn es nicht gelungen wäre, die Supraleiter 2. Art grundsätzlich zu verstehen. In den folgenden Abschnitten wollen wir die wesentlichen Eigenschaften der Supraleiter 2. Art behandeln.

### *5.2.1. Die Magnetisierungskurve von Supraleitern 2. Art*

Die Unterschiede zwischen den Supraleitern 1. und 2. Art werden in der Gestalt der Magnetisierungskurve besonders deutlich. In Abb. 74 ist die Magnetisierungskurve eines Supraleiters 2. Art schematisch dargestellt. Wieder betrachten wir eine stabförmige Probe, deren Entmagnetisierungsfaktor $n_M$ praktisch null ist. Bei einem bestimmten Feld $B_{c1}$ wird der Gewinn an Verdrängungsenergie beim Eindringen des Feldes größer als der Verlust an Kondensationsenergie durch die dabei auftretende örtliche Variation der Cooper-Paar-

dichte $n_C$. Dann dringt das Magnetfeld in den Supraleiter ein. Wie dabei die Feldverteilung aussieht, werden wir im folgenden Abschnitt ausführlich erörtern. Hier soll zunächst nur die Magnetisierungskurve betrachtet werden.

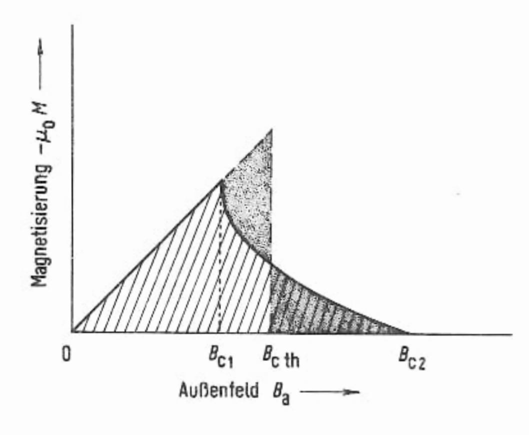



Abb. 74. Magnetisierungskurve eines Supraleiters 2. Art. Stabförmige Probe mit $n_M \simeq 0$.
Die Definition von $B_{cth}$ erfordert, daß die schraffierten Flächen gleich groß sind.

Das Eindringen des Magnetfeldes führt dazu, daß die Magnetisierung des Supraleiters mit wachsendem Feld monoton abnimmt. Bei einem Wert $B_{c2}$ wird die Magnetisierung null, die Supraleitung ist durch das äußere Feld aufgehoben[1]. Die Magnetfelder $B_{c1}$ und $B_{c2}$ nennt man das untere und das obere kritische Feld.

Nach den allgemeinen thermodynamischen Überlegungen (s. Abschn. 4.1) ist die Differenz der freien Enthalpien bei konstanter Temperatur $T$ und konstantem Druck $p$ gegeben durch:

$$G_n - G_s = -\int_0^{B_{c2}} M \cdot V \cdot \mathrm{d}B \qquad (4\text{–}13)$$

Vernachlässigen wir wie in (Abschn. 4.1) die sehr kleinen Änderungen des Volumens $V$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld, so können wir $V$ als Konstante vor das Integral ziehen. Das Integral ist proportional zu der Fläche unter der Magnetisierungskurve:

$$\int_0^{B_{c2}} M \,\mathrm{d}B = \mu_0 F_M \qquad (5\text{–}38)$$

$F_M$ ist die Fläche unter der Magnetisierungskurve[2].

1 Unter bestimmten Bedingungen kann in einer dünnen Oberflächenschicht noch für Felder $B_{c2} < B_a \leqslant 1{,}7\,B_{c2}$ Supraleitung erhalten bleiben. Diese Oberflächensupraleitung wollen wir hier vernachlässigen.

2 Wir haben in Abb. 74 (wie auch in Abb. 60) anstelle der Magnetisierung $M$ die Größe $\mu_0 \cdot M$ aufgetragen. Bei idealer Verdrängung ist $M = -B/\mu_0$ oder $-\mu_0 \cdot M = B$. Wir erhalten also in der hier gewählten Darstellung bei gleichen Einheiten für Abszisse und Ordinate eine Gerade unter 45 Grad.

Nehmen wir zum Vergleich einen Supraleiter 1. Art, der die gleiche Differenz der freien Enthalpien besitzt, so würde seine Magnetisierungskurve durch die gestrichelte Linie gegeben werden. Die Flächen unter den beiden Magnetisierungskurven müssen gleich sein. Wir sehen nun deutlich den Unterschied zwischen einem Supraleiter 1. und 2. Art. Während der Supraleiter 1. Art das Feld bis zu dem thermodynamischen kritischen Wert $B_{cth}$ vollständig verdrängt, also bis zu diesem Feld in der Meissner-Phase bleibt, geht der Supraleiter 2. Art beim unteren kritischen Feld $B_{c1}$ in einen Zustand mit eingedrungenem Feld, die Shubnikov-Phase, über. In dieser Shubnikov-Phase, auch gemischter Zustand (mixed state) genannt, nimmt die Magnetisierung mit wachsendem Feld monoton ab und verschwindet vollständig erst bei dem oberen kritischen Feld $B_{c2}$, das beträchtlich höher sein kann als das thermodynamische Feld des entsprechenden Supraleiters 1. Art.

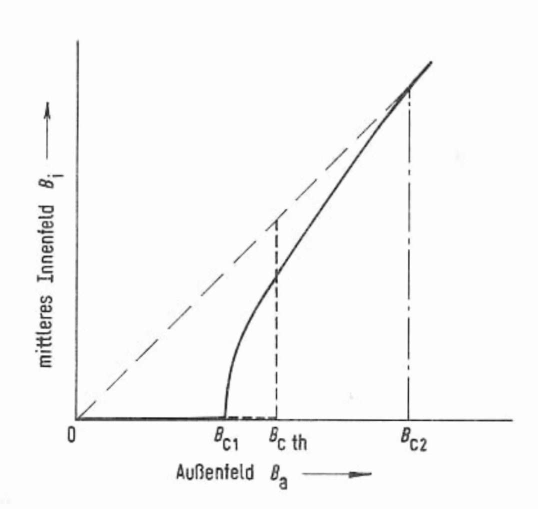



Abb. 75. Mittleres Magnetfeld im Inneren eines Supraleiters 2. Art als Funktion des Außenfeldes.

In Abb. 75 ist dieser wichtige Sachverhalt noch einmal dargestellt. Hier ist das mittlere Magnetfeld im Inneren der stabförmigen Probe gegen das Außenfeld aufgetragen. Die Abb. 75 entspricht ganz der Abb. 61 in (Abschn. 5.1.1). Bei $B_{c1}$ dringt Feld in den Supraleiter ein, aber erst bei $B_{c2}$ ist das mittlere Innenfeld gleich dem Außenfeld, oder anders ausgedrückt, die Magnetisierung praktisch null. Das Verhalten eines entsprechenden Supraleiters 1. Art ist auch hier gestrichelt eingezeichnet. Unter einem „entsprechenden" Supraleiter 1. Art verstehen wir wieder einen, der die gleiche Differenz der freien Enthalpien $G_n - G_s$ hat wie der Supraleiter 2. Art.

Wie wir schon erwähnt haben, erwarten wir, daß aus einem Supraleiter 1. Art durch eine ausreichende Verkürzung der freien Weglänge der Elektronen ein Supraleiter 2. Art wird. Diese Aussage der Ginsburg-Landau-Theorie hat sich in hervorragender Weise bestätigt. Alle Supraleiter 1. Art lassen sich durch Zulegieren von Fremdatomen, die die freie Weglänge verkürzen, in Supraleiter 2. Art überführen. Die Abb. 76 gibt ein Beispiel aus vielen. Hier sind die Magnetisierungskurven von reinem Blei und von einer Blei-Indium-Legierung mit 13,9 Atom% In dargestellt [88]. Das reine Blei ist ein Supraleiter 1. Art. Die Legierung zeigt typisch das Verhalten eines Supraleiters 2. Art. Die Supraleitung der Legierung wird

erst bei einem oberen kritischen Feld von ca. 2400 G völlig aufgehoben, während bei der in diesem Experiment gewählten Temperatur von 4,2 K das thermodynamische Feld von Blei nur ca. 550 G ist.

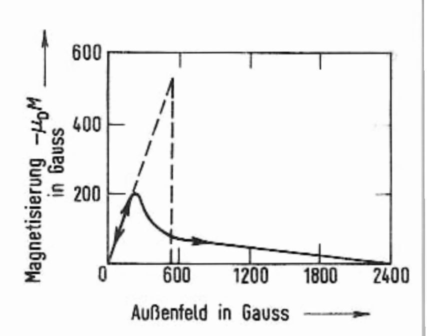



Abb. 76. Magnetisierungskurve von Blei mit 13,9 Atom-% Indium. Stabförmige Probe mit kleinem Entmagnetisierungsfaktor (nach [88]).

Nach diesen mehr qualitativen Betrachtungen müssen wir nun einige quantitative Beziehungen zwischen den Feldern $B_{c1}$, $B_{c2}$ und $B_{cth}$ kennen lernen. Alle diese Zusammenhänge werden von der GLAG-Theorie geliefert. Die entscheidende Größe ist das Verhältnis von Eindringtiefe $\lambda$ zu Kohärenzlänge $\xi_{GL}$. Man nennt dieses Verhältnis den Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa$.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi_{GL}} \tag{5–39}$$

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Erweiterung der Ginsburg-Landau-Theorie über die Londonsche Theorie hinaus in der Hinzunahme einer neuen charakteristischen Länge $\xi_{GL}$ liegt. Die Londonsche Theorie kannte nur die Eindringtiefe $\lambda$, die mit einer räumlich konstanten Dichte der supraleitenden Elektronen $n_s$ verknüpft war:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m_C}{n_C\, 4e^2\, \mu_0}} \tag{5–34}$$

In der Ginsburg-Landau-Theorie wird eine räumliche Variation der Größe $n_s$ – wir nennen sie heute die Cooper-Paardichte $n_C$ – zugelassen. Mit genialem Weitblick haben die Erfinder dieser Theorie die starke Korrelation der supraleitenden Elektronen durch eine charakteristische Länge $\xi_{GL}$ für die räumliche Variation von $n_C$ erfaßt.

Mit der Ginsburg-Landau-Parameter können wir alle quantitativen Zusammenhänge einfach formulieren. Das obere kritische Feld $B_{c2}$ z.B. ist durch die einfache Beziehung gegeben:

$$B_{c2} = \sqrt{2} \cdot \kappa \cdot B_{cth} \tag{5–40}$$

Dabei ist $B_{cth}$ für jeden Supraleiter 2. Art aus der Differenz der freien Enthalpien definiert:

$$G_n - G_s = \frac{1}{2\mu_0} \cdot V \cdot B_{cth}^2 \tag{4–15}$$

Die Berechnung von $B_{c1}$ ist wesentlich komplexer. Für den Grenzfall $\kappa \gg 1/\sqrt{2}$ erhält man nach Abrikosov [86]:

$$B_{c1} = \frac{1}{2\kappa} (\ln \kappa + 0{,}08) B_{cth} \tag{5–41}$$

Wir sehen, daß mit wachsendem $\kappa$ $B_{c1}$ kleiner und $B_{c2}$ größer wird.

Da bei Legierungen die freie Weglänge $l^*$ mit wachsendem Gehalt an Fremdatomen monoton abnimmt, werden wir für jedes System einen bestimmten „kritischen" Prozentsatz angeben können, bei dem das Wirtsmetall zum Supraleiter 2.Art wird. Der Übergang wird durch die Forderung festgelegt:

$$B_{c2} \geqslant B_{cth}$$

Nach Gl.(5–40) ist diese Forderung gleichbedeutend mit:

$$\kappa \geqslant 1/\sqrt{2}$$

Die Supraleiter 1. und 2.Art sind also einfach durch die Größe von $\kappa$ zu unterscheiden.

$$\begin{aligned} &\text{Supraleiter 1.Art:} \quad \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &\text{Supraleiter 2.Art:} \quad \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{5–42}$$

In Tab.9 sind einige Werte von $\kappa$ für In-Bi-Mischkristalle angegeben. Der Übergang zur Supraleitung 2.Art erfolgt in diesem System bei etwa 1,5 Atom% Bi. Ähnliche Prozentsätze werden auch für andere Systeme gefunden. Man sieht daraus, wie leicht es ist, einen Supraleiter 2.Art zu erhalten. Die $\kappa_1$-Werte der Zeile 2 sind aus Messungen des oberen kritischen Feldes $B_{c2}$ gewonnen worden. Die Werte der Zeile 3 dagegen sind nach einer Formel berechnet worden, die von Gorkov und Goodman angegeben worden ist. In ihr wird der Zusammenhang von $\kappa$ mit der freien Weglänge der Elektronen näherungsweise quantitativ gefaßt. Es gilt [89]:

$$\kappa = \kappa_0 + 7{,}5 \cdot 10^3 \, \frac{\text{cm}^2\,\text{Grad}^2}{\text{Ohm} \cdot \text{erg}} \cdot \rho \cdot \gamma^{1/2} \tag{5–43}$$

Dabei ist $\kappa_0$ der Ginsburg-Landau-Parameter des reinen Supraleiters, d.h. für den Grenzfall $l^* \to \infty$. $\gamma$ ist der Sommerfeld-Koeffizient der spezifischen Wärme des Elektronensystems in erg/cm$^3$ Grad$^2$ und $\rho$ ist der spezifische Widerstand im normalleitenden Zustand in Ohm · cm. Die freie Weglänge wird in dieser Formel durch die Größ n $\rho$ und $\gamma$ ausgedrückt.

Tab.9. $\kappa$-Werte von In-Bi-Mischkristallen

| Atom% Bi | 1,55 | 1,70 | 1,80 | 2,0 | 2,5 | 4,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\kappa_1$ bei $T_c$ | 0,76 | 0,88 | 0,91 | 1,10 | 1,25 | 1,46 |
| $\kappa_2$ bei $T_c$ | 0,74 | 0,85 | 0,88 | 1,15 | 1,29 | 1,53 |

$$\kappa_1 = \frac{B_{c2}}{\sqrt{2}\, B_{cth}} \quad ; \quad \kappa_2 = \kappa_0 + 7{,}5 \cdot 10^3\, \rho\gamma^{1/2}$$

(nach T. Kinsel, E.A. Lynton und B. Serin: Rev. Mod. Phys. *36*, 105 (1964)

Ein Vergleich der Zeilen 2 und 3 in Tab.9 zeigt, daß die ganz verschieden bestimmten $\kappa$-Werte sehr gut übereinstimmen.

Für die Anwendung der Gl.(5–43) ist die Kenntnis der $\kappa_0$-Werte erforderlich. Diese $\kappa_0$-Werte kann man durch Extrapolation der $\kappa$-Werte von Legierungen auf die Konzentration null der Fremdatome erhalten.

Tab.10. $\kappa$-Werte supraleitender Elemente

| Supral. | Al | In | Pb | Sn | Ta | Tl | Nb | V |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\kappa_0$ bei $T_c$ | 0,03 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,34 | 0,3 | 0,8 | 0,85 |

In der Tab. 10 sind für einige Supraleiter die $\kappa_0$-Werte angegeben. Von den supraleitenden Elementen sind nach unserer heutigen Kenntnis nur Niob und Vanadium Supraleiter 2.Art. Für alle anderen supraleitenden Elemente ist $\kappa_0$ kleiner als $1/\sqrt{2}$.

Man wird fragen, ob die Konstante $\kappa_0$ für Supraleiter 1.Art irgendeine physikalische Bedeutung hat. Aus der GLAG-Theorie ergibt sich in der Tat eine solche Bedeutung. Die Gl.(5–40) definiert für diesen Fall ein Feld $B_{c2}$, das kleiner ist als $B_{cth}$. Dieses Feld gibt uns eine absolute untere Grenze für sog. „Unterkühlungsexperimente".

Die Umwandlung vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand ist im Magnetfeld eine Umwandlung 1.Ordnung (s. Abschn.4.1). Bei solchen Umwandlungen können Unterkühlungs- bzw. Überhitzungseffekte auftreten. Wasser z.B. kann bei vorsichtiger Abkühlung auf einige Grad unter den Gefrierpunkt gebracht werden, ohne daß eine Eisbildung auftritt.

Auf die Supraleitung übertragen bedeutet dies, daß man z.B. das Magnetfeld unter den kritischen Wert erniedrigen kann, ohne daß sofort der supraleitende Zustand auftritt. Die Größe dieses Effektes hängt von den Zufälligkeiten der Versuchsführung ab. Der Normalleitende Zustand wird zwar für $B < B_{cth}$ thermodynamisch instabil, die neue Phase kann sich aber nicht bilden. Es muß erst ein Keim für diese Phase entstehen, der dann weiter wachsen kann. Die Aussage ist nun, daß man bei solchen Experimenten das Feld $B_{c2} = \sqrt{2} \cdot \kappa \cdot B_{cth}$ nicht unterschreiten kann. Haben wir also einen Supraleiter, dessen $\kappa_0$ sehr nahe bei $1/\sqrt{2}$ liegt, so können praktisch keine solchen Unterkühlungseffekte beobachtet werden. Für Supraleiter wie reines Al oder reines In dagegen sind die magnetischen Unterkühlungsbereiche sehr groß. Diese Aussage konnte experimentell bestätigt werden.

Schließlich sei hier noch eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von $\kappa$ angegeben. Auch die Steigung der Magnetisierungskurve bei $B_{c2}$ wird durch $\kappa$ festgelegt. Es ist:

$$(\mathrm{d}M/\mathrm{d}B)_{B_{c2}} = -\frac{1}{1{,}16(2\kappa^2 - 1)} \tag{5–44}$$

Wir haben nun 4 Möglichkeiten zur Bestimmung von $\kappa$ angegeben. In der Nähe von $T_c$ liefern alle 4 Bestimmungsarten recht gut die gleichen $\kappa$-Werte. Dagegen unterscheiden sich diese Werte für Temperaturen $T \ll T_c$. Dies hängt mit der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Größen zusammen [1]; dadurch wird auch der Ginsburg-Landau-Parameter temperaturabhängig.

Die beiden kritischen Felder $B_{c1}$ und $B_{c2}$ sind natürlich wegen ihres Zusammenhanges mit $B_{cth}$ auch Funktionen der Temperatur. Dabei ist allerdings zu beachten, daß nach

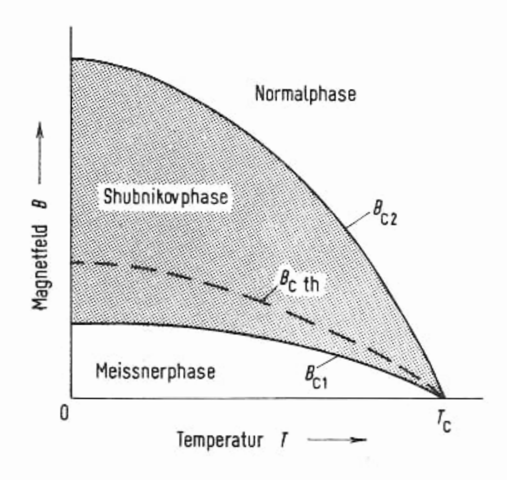



Abb. 77. Phasendiagramm des Supraleiters 2. Art (schematische Darstellung).

[1] Die GLAG-Theorie (Anhang B) wurde speziell für den Bereich in der Nähe von $T_c$ entwickelt. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß Extrapolationen zu tieferen Temperaturen recht komplizierte Zusammenhänge liefern.

dem oben Gesagten $\kappa$ ebenfalls eine Funktion der Temperatur ist. Unter Vernachlässigung aller Detaills sind in Abb. 77 die 3 kritischen Felder eines Supraleiters 2. Art schematisch dargestellt. Hier können wir nun die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen sehr klar erkennen. Unterhalb von $B_{c1}$ ist die Meissner-Phase, die Phase mit vollständiger Verdrängung, stabil. Zwischen $B_{c1}$ und $B_{c2}$ ist der gemischte Zustand, die Shubnikov-Phase, stabil und oberhalb von $B_{c2}$ schließlich haben wir Normalleitung. Die Abb. 78 gibt dieses Diagramm für eine Indium-Wismut-Legierung (In + 4 At% Bi) wieder [90].

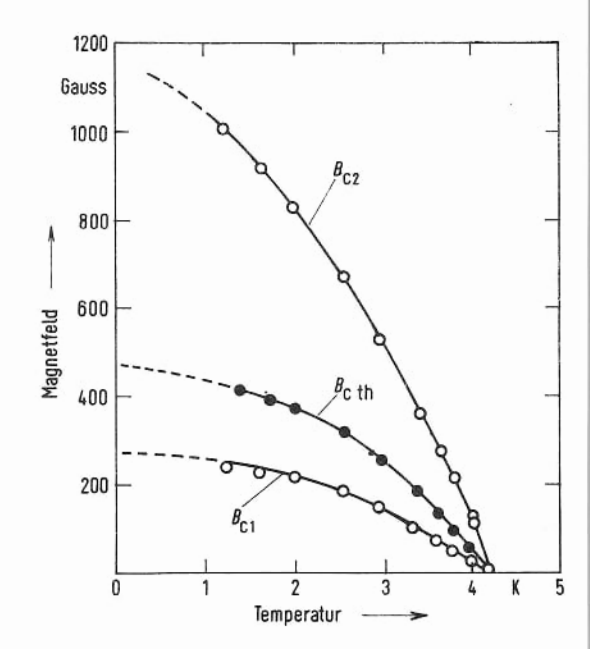



Abb. 78. Die kritischen Felder einer Indium-Wismut-Legierung In + 4 Atom-% Bi (nach [90]).

Zum Abschluß dieser Ausführungen über die Magnetisierungskurve von Supraleitern 2. Art wollen wir mit aller Deutlichkeit erklären, daß alle Betrachtungen dieses Abschnitts auf Magnetisierungskurven beschränkt sind, die reversibel durchlaufen werden können. D.h. im zunehmenden Außenfeld muß die gleiche Kurve durchlaufen werden wie im abnehmenden. Dies ist nur dann der Fall, wenn sich zu jedem Außenfeld $B_a$ der thermodynamische Gleichgewichtszustand einstellen kann. Wir werden im folgenden Kapitel bei den Supraleitern 3. Art sehen, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist, daß vielmehr Inhomogenitäten aller Art die Gleichgewichtsverteilung des Feldes verhindern können. In solchen Fällen ist die Gestalt der Magnetisierungskurve von der Vorgeschichte des Supraleiters abhängig. Lediglich der Wert $B_{c2}$, bei dem die Supraleiterung völlig unterdrückt wird, ist noch eindeutig festgelegt.

Dieses obere kritische Feld kann für einige Substanzen, sogenannte Hochfeldsupraleiter, ganz beachtliche Werte annehmen. In Abb. 79 sind $B_{c2}$-Werte für einige solche Hochfeldsupra-

leiter als Funktion der Temperatur dargestellt [91, 92]. Die kritischen Felder dieser Substanzen sind mehr als 100mal größer als diejenigen der Supraleiter 1. Art (Abb. 47). Hierin liegt ihre enorme technische Bedeutung.

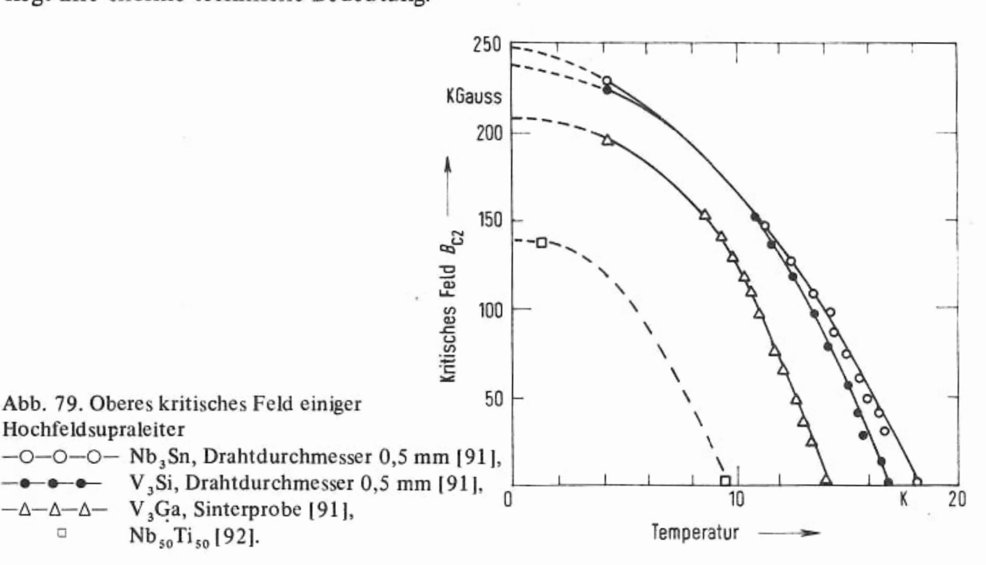



Abb. 79. Oberes kritisches Feld einiger Hochfeldsupraleiter
—○—○—○— $Nb_3Sn$, Drahtdurchmesser 0,5 mm [91],
—●—●—●— $V_3Si$, Drahtdurchmesser 0,5 mm [91],
—△—△—△— $V_3Ga$, Sinterprobe [91],
□ $Nb_{50}Ti_{50}$ [92].

### *5.2.2. Die Shubnikov-Phase*

In der Shubnikov-Phase, die für einen Supraleiter 2. Art bei Außenfeldern $B_a$ im Bereich zwischen $B_{c1}$ und $B_{c2}$ stabil ist, dringt magnetischer Fluß in den Supraleiter ein. Da nun im Supraleiter ein von null verschiedenes Magnetfeld stets einen Suprastrom bedingt[1], fließen in der Shubnikov-Phase auch im Inneren des Supraleiters Ströme. Diese Ströme müssen natürlich geschlossene Stromlinien haben, weil sie nur dann stationär sein können. Die Suprastrôme verändern ihrerseits das Magnetfeld. Wir werden also in der Shubnikov-Phase eine räumliche Variation sowohl der magnetischen Feldstärke als auch der Suprastromdichte erwarten. Wegen der starren Phasenkohärenz der Cooper-Paare sind nur ganz spezielle Feld- und Stromkonfigurationen möglich.

Von Abrikosov [86] wurde eine solche Konfiguration als Lösung der Ginsburg-Landau-Gleichungen angegeben. Danach ist der magnetische Fluß $\Phi$, der den Supraleiter durchsetzt, aufgeteilt in lauter einzelne elementare Flußquanten $\Phi_0$, die zudem noch ein regelmäßiges Gitter bilden. Die tiefste Enthalpie ergibt sich für eine Anordnung der Flußquanten in den Ecken gleichseitiger Dreiecke.

Die Abb. 80 zeigt diese Struktur der Shubnikov-Phase schematisch. Der Supraleiter wird von magnetischen Flußschläuchen durchsetzt, die jeweils ein elementares Flußquant ent-

1 Der Zusammenhang von Magnetfeld und Suprastromdichte wird durch die Londongleichung

$$\text{rot}\,(\Lambda j_S) = -B \qquad (5-2)$$

gegeben.

halten und an den Ecken gleichseitiger Dreiecke sitzen. Diese magnetische Struktur sollte sich in einem ideal homogenen Supraleiter 2. Art für Felder $B_{c1} < B_a < B_{c2}$ einstellen. Jedes Flußquant besteht aus einem System von Ringströmen, die in Abb. 80 für zwei Flußschläuche angedeutet sind. Diese Ströme erzeugen den magnetischen Fluß durch den Schlauch. Man spricht deshalb auch von Flußwirbeln. Mit wachsendem Außenfeld $B_a$ wird der Abstand der Flußschläuche kleiner.

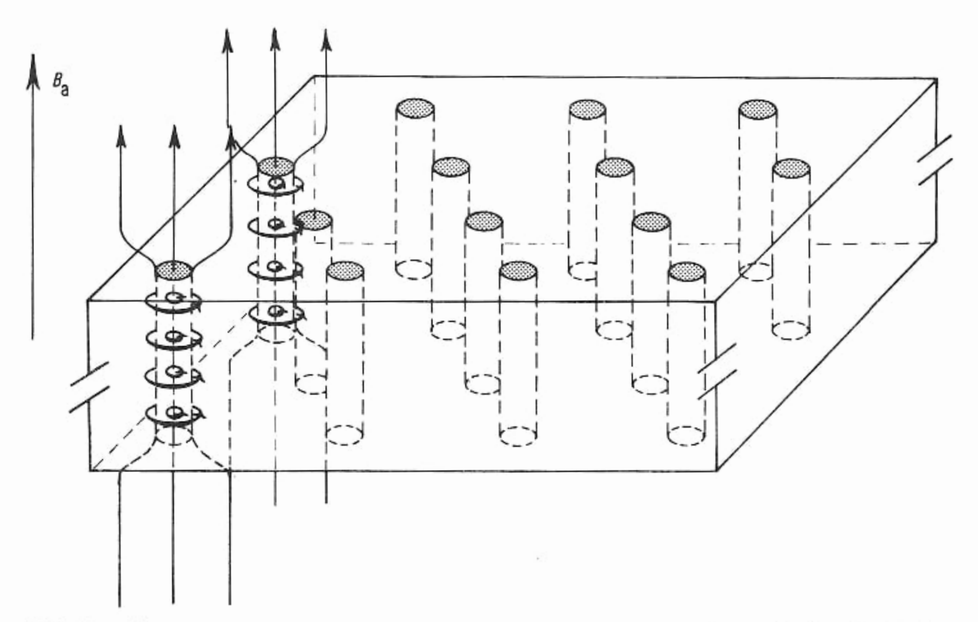



Abb. 80. Schematische Darstellung der Shubnikov-Phase. Magnetfeld und Suprastrome sind nur für zwei Flußschläuche gezeichnet.

Der erste Nachweis einer periodischen Struktur des Magnetfeldes in der Shubnikov-Phase wurde 1964 mit Hilfe der Neutronenbeugung von einer Gruppe am Kernforschungszentrum Saclay erbracht [93]. Dabei konnte allerdings nur eine Grundperiode der Struktur beobachtet werden. Wirkliche „Bilder" der Shubnikov-Phase wurden von Eßmann und Träuble [94] mit einer hervorragend entwickelten Dekorationsmethode hergestellt. Die Abb. 81 gibt ein Beispiel für eine Blei-Indium-Legierung. Diese wundervollen Aufnahmen der magnetischen Struktur sind auf folgende Weise erhalten worden. Über der supraleitenden Probe wird von einem glühenden Draht Eisen verdampft. Die Eisenatome finden sich bei der Diffusion durch das Heliumgas des Kryostaten zu Eisenkolloiden. Diese Kolloide mit einem Durchmesser von weniger als 500 Å sedimentieren im Helium langsam auf die Oberfläche des Supraleiters. Aus dieser Oberfläche stoßen die Flußschläuche der Shubnikov-Phase (in Abb. 80 für zwei Flußschläuche angedeutet), die je ein Flußquant $\Phi_0$ enthalten sollen. Das ferromagnetische Eisenkolloid wird sich nun an den Stellen ablagern, an denen die Flußschläuche aus der Oberfläche austreten, da hier die stärksten Magnetfelder vorliegen. Damit gelingt es, die Flußschläuche zu dekorieren. Mit den üblichen Abdrucktechniken der Elektronenmikroskopie ist es möglich, diese Struktur anschließend im Elektronen-

mikroskop sichtbar zu machen. So wurde die Aufnahme der Abb. 81 gewonnen. Es war eine hervorragende experimentelle Leistung, diese Struktur, die von der Theorie vorausgesagt worden war, in solch überzeugender Weise zu bestätigen.

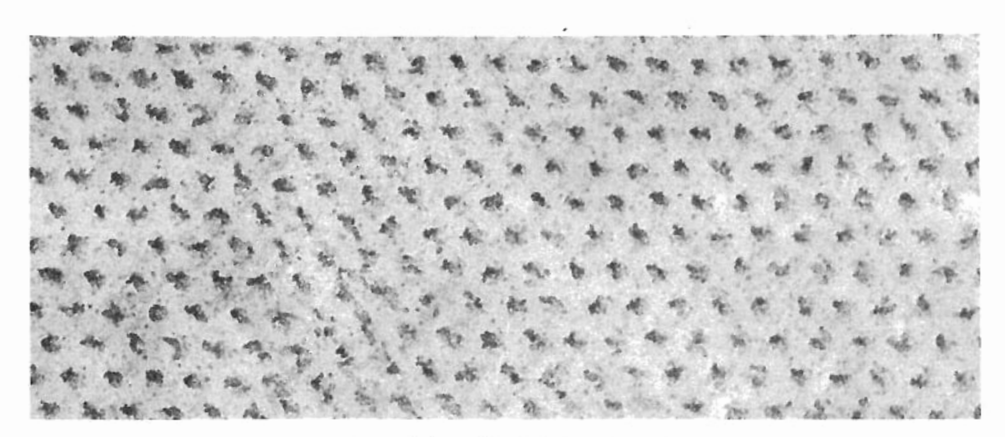


Abb. 81. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Flußquantengitters nach der Dekoration mit Eisenkolloid.
Eingeforener Fluß beim Feld null.
Material: Pb + 6,3 Atom – % In, Temperatur: 1,2 K, Probenform: Zylinder 60 mm lang, 4 mm $\phi$, $B$ parallel zur Achse, Vergrößerung: 8300 fach (mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Eßmann wiedergegeben).

Die Dekoration magnetischer Sturkturen mit Eisenkolloid entspricht im Prinzip ganz der Methode, mit der Zwischenzustandsstrukturen durch Aufstreuen von Niobpulver sichtbar gemacht werden (Abb. 69). Das Eisenkolloid legt sich im Gegensatz zum Niobpulver an die Stellen großer Magnetfeldstärke und erlaubt außerdem wegen seiner geringeren Größe, feinere Strukturen aufzulösen.

Offen bleibt zunächst die Frage, ob die dekorierten Stellen der Oberfläche wirklich den Enden von Flußschläuchen mit nur *einem* Flußquant entsprechen. Um diese Frage zu entscheiden, muß man die Flußschläuche abzählen und gleichzeitig den Gesamtfluß, etwa über ein Induktionsexperiment, bestimmen. Dann erhält man die Größe des magnetischen Flußes durch einen Flußschlauch, indem man den Gesamtfluß $\Phi_{\text{ges.}}$ durch die Zahl der Schläuche dividiert. Solche Auswertungen haben eindeutig ergeben, daß tatsächlich für sehr homogene Supraleiter 2. Art jeder Flußschlauch nur ein elementares Flußquant $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-7}\,\text{G} \cdot \text{cm}^2$ enthält.

Etwas exakter müßten wir sagen, daß jeder Flußschlauch gerade ein Fluxoid (s. Abschn. 3.2) enthält. Wenn wir einen Flußschlauch umlaufen und dabei das Ringintegral über das Vektorpotential $\vec{A}$ bilden, so erhalten wir den magnetischen Fluß, der durch die umlaufene Fläche geht. Fließen längs des Ringweges Suprasträme, so müssen wir nach (Abschn. 3.2) auch das Integral über die Stromdichte $\oint \Lambda j_s\, \vec{ds}$ bilden und erst die Summe aus dem magnetischen Fluß und dem Stromintegral genügt der Quantenbedingung für das Fluxoid.

In Abb. 82 sind die Cooper-Paardichte, die Feldverteilung und die Suprastromdichte für einen Flußschlauch schematisch dargestellt. Die Dichte der Cooper-Paare wird im Kern des

Flußschlauches null und nimmt etwa im Abstand $\xi_{GL}$ den Gleichgewichtswert $n_c(T)$ an. Das Magnetfeld ist im Kern maximal und nimmt nach außen ab, wobei diese Abnahme von $B$ durch die Eindringtiefe geregelt wird. Der Kern wird von supraleitenden Ringströmen umflossen, die gerade die Variation des Magnetfeldes bedingen.

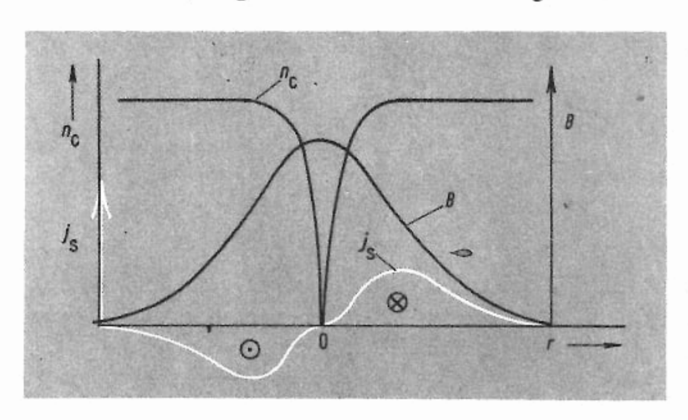



Abb. 82. Örtliche Variation von Cooper-Paardichte, Magnetfeld und Suprastromdichte für einen ebenen Schnitt durch einen Flußwirbel (schematisch).

Es bedarf einer längeren Rechnung, um zu zeigen, daß gerade ein Zustand mit einem Dreiecksgitter und je einem Flußquant pro Flußschlauch die tiefste Enthalpie hat und damit der stabile Zustand ist. Wir können aber leicht einsehen, daß nur eine Struktur mit Flußschläuchen, die gerade ganzzahlige Vielfache des elementaren Flußquants enthalten, auftreten kann. In (Abschn. 3.2) haben wir die Flußquantisierung durch die Forderung erhalten, daß die Wellenfunktion der Cooper-Paare bei einem Umlauf um den supraleitenden Ring gerade in sich selbst übergehen soll. Diese Forderung gilt natürlich auch für die Flußschläuche der Shubnikov-Phase. Daraus folgt, daß jeder Flußschlauch nur ganzzahlige Vielfache eines Flußquants enthalten kann. Die Aussage, daß im Zustand tiefster Enthalpie für einen ideal homogenen Supraleiter 2. Art gerade ein Flußquant pro Flußschlauch angenommen werden muß, kann nur eine quantitative Überlegung zeigen. Die Abb. 83 gibt die

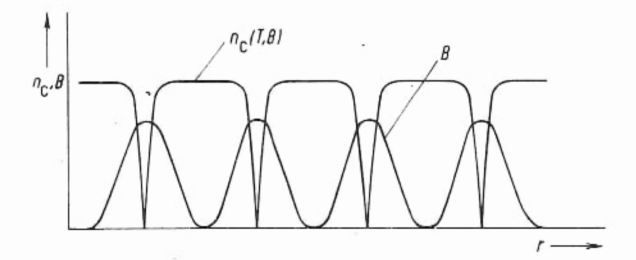



Abb. 83. Örtliche Variation von Cooper-Paardichte und Magnetfeld in der Shubnikov-Phase. Zwischen den Flußwirbeln nimmt die Cooper-Paardichte den Gleichgewichtswert an, der zu vorgegebenem $T$ und $B$ gehört.

örtliche Variation der Cooper-Paardichte und des Magnetfeldes in einer Richtung wieder. Mit wachsendem Außenfeld $B_a$ wird der Abstand der Flußschläuche kleiner, gleichzeitig nimmt aber auch die mittlere Cooper-Paardichte $n_c(T)$ ab. Für Außenfelder, die nur wenig unter $B_{c2}$ liegen, sind die Flußschläuche auf einen Abstand von ca. 2 $\xi_{GL}$ aneinander gerückt. Man kann dann wegen der starken Überlappung der Stromsysteme nicht mehr

sinnvoll von einzelnen Flußwirbeln sprechen. Gleichzeitig geht die Cooper-Paardichte bei Annäherung an $B_{c2}$ gegen null[1].

Wir haben alle Überlegungen dieses Abschnitts für Proben mit dem Entmagnetisierungsfaktor null gemacht. Das Eindringen des magnetischen Flusses war *nicht* wie bei Zwischenzustandsexperimenten (s. Abschn. 5.1.4) durch die Geometrie bestimmt[2]. Es ergibt sich nun die Frage, ob auch für einen Supraleiter 2. Art ein Zwischenzustand existiert, und welche Phasen in diesem Zwischenzustand koexistieren. Solange der Supraleiter 2. Art in der Meissner-Phase ist, verdrängt er das Feld ebenso wie ein Supraleiter 1. Art. Wird nun an der Oberfläche der Probe das Feld $B_{c1}$ erreicht, so muß in den Supraleiter 2. Art Fluß eindringen. Es stellt sich dann ein Zustand ein, bei dem nebeneinander makroskopische Bereiche von Meissner-Phase und Shubnikov-Phase vorliegen. Die Abb. 84 zeigt ein Beispiel für diesen neuen Zwischenzustand. Anstelle der Normalphase beim Supraleiter 1. Art haben wir hier für den Supraleiter 2. Art die Shubnikov-Phase.

Die Abb. 84 gibt uns einen unmittelbaren Eindruck davon, daß die Flußschläuche der Shubnikov-Phase zusammengehalten werden, d.h. daß eine gegenseitige Anziehung sie daran hindert, sich in die Bereiche der Meissner-Phase auszubreiten. Andererseits müssen wir für das Zustandekommen der regelmäßigen Anordnung der Flußwirbel eine abstoßende Kraft

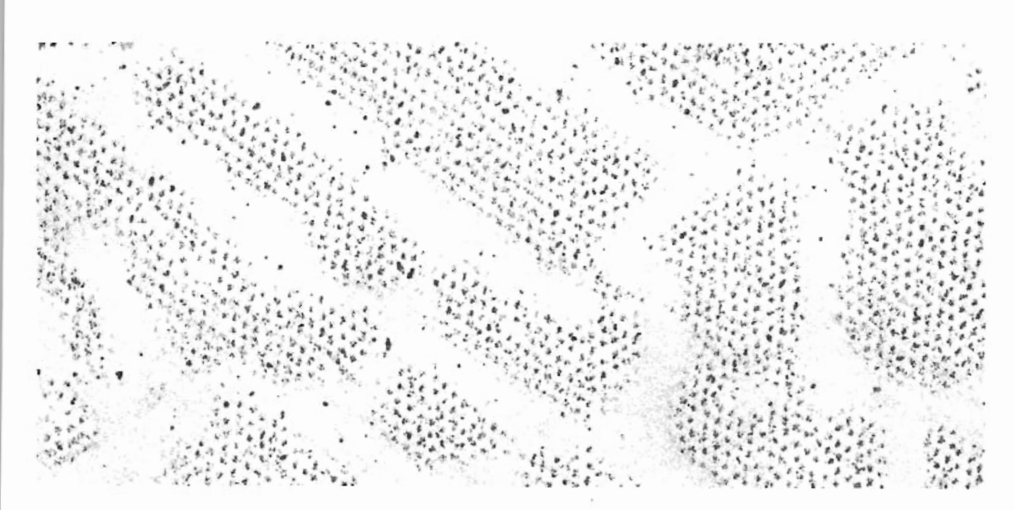


Abb. 84. Koexistenz von Meißner-Phase und Shubnikov-Phase in einem Supraleiter 2. Art mit $\kappa$ nahe bei $1/\sqrt{2}$.
Material: Pb + 1,89 Atom – % Tl, $\kappa = 0{,}73$, $T = 1{,}2$ K, Probenform: Scheibe 2 mm $\phi$, 1 mm dick, Außenfeld: $B_a = 365$ G, Vergrößerung 4800 fach. Dieser Zwischenzustand kann für Proben mit endlichem Entmagnetisierungsfaktor erzwungen werden (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Eßmann).

---

1 Der Übergang in den Normalzustand bei $B_{c2}$ ist ein Übergang 2.Ordnung, bei dem der Ordnungsparameter, hier die Cooper-Paardichte, stetig gegen null geht (Anhang B).

2 Die Abb. 80 gibt nur einen Ausschnitt der Struktur wieder, wobei die Probe in der $z$-Richtung beliebig ausgedehnt sein kann.

annehmen. Offenbar haben wir hier eine Kraft zwischen den Flußwirbeln, die bei kleinen Abständen abstoßend ist und für größere Abstände anziehend wird. Eine quantitative Berechnung dieser Kräfte aus der Wechselwirkung der Suprastromsysteme zweier Flußwirbel bestätigt diese Vorstellung [95]. Die Koexistenz von Shubnikov- und Meissner-Phase tritt bei Werten von $\kappa$ auf, die nur wenig über dem Grenzwert $1/\sqrt{2}$ liegen.

## Kapitel 6. Kritische Ströme in Supraleitern 1. und 2. Art

Wir haben schon in (Abschn. 2.2.) erkannt, daß die starke Korrelation der Cooper-Paare zur Existenz einer kritischen Geschwindigkeit und damit einer kritischen Stromdichte führt. Für Stromdichten unterhalb dieses kritischen Wertes $j_c$ kann das System der Cooper-Paare nicht mit dem Gitter wechselwirken. Beim Überschreiten dieses kritischen Wertes werden Cooper-Paare aufgebrochen. Wir wollen jetzt einige Zusammenhänge erläutern, die sich aus der Existenz einer kritischen Stromdichte für die Strombelastbarkeit eines Supraleiters ergeben. Dabei werden wir uns auf einfache geometrische Verhältnisse beschränken.

Diese Überlegungen zum kritischen Strom sind von entscheidender Bedeutung für die technischen Anwendungen der Supraleitung. In den Supraleitern 2. Art haben wir zwar Materialien, die auch bei technisch interessanten Magnetfeldern noch supraleitend bleiben können. Für die Anwendung ist es aber daneben ebenso wichtig, daß diese Supraleiter auch in den hohen Feldern noch genügend große Ströme widerstandsfrei transportieren können. Hier liegt, wie wir sehen werden, ein weiteres Problem, das erst mit den Supraleitern 3. Art gelöst werden konnte.

### 6.1. Supraleiter 1. Art

Als geometrisch einfachstes Beispiel betrachten wir einen Draht mit kreisförmigem Querschnitt, der von einem Strom $I$ durchflossen wird. Bei genügend kleinen Strömen befindet sich der supraleitende Draht in der Meissner-Phase. In dieser Phase kann im Inneren des Supraleiters kein Magnetfeld sein. Das bedeutet aber auch, daß im Inneren kein Strom fließen kann, da sonst das Magnetfeld des Stromes vorhanden wäre. Daraus folgt, daß auch der Strom durch einen Supraleiter auf die dünne Oberflächenschicht beschränkt ist, in die das Magnetfeld in der Meissner-Phase eindringen kann. Wir nennen Ströme, die durch einen Supraleiter fließen, Transportströme, im Gegensatz zu den Abschirmströmen, die als Ringströme im Supraleiter auftreten.

In Abb. 85 ist die räumliche Verteilung eines Transportstromes in einem kreisrunden Draht durch die Angabe der Stromdichte als Funktion des Radius schematisch dargestellt. Der Gesamtstrom ergibt sich aus dem Integral der Stromdichte über die gesamte Querschnittsfläche:

$$I = \int_F \vec{j}_s \, d\vec{f} \tag{6–1}$$

Das Magnetfeld dieses Stromes ist in Abb. 85 ebenfalls eingezeichnet. Schon 1916 wurde von F.B. Silsbee [96] die Hypothese aufgestellt, daß für „dicke" Supraleiter, d.h. für Supraleiter mit voll ausgebildeter Abschirmschicht, die kritische Stromstärke gerade dann erreicht wird, wenn das Feld des Stromes an der Oberfläche den Wert $B_{cth}$ bekommt. Diese Hypothese wurde hervorragend bestätigt. Etwas anders ausgedrückt besagt sie folgendes: Magnetfeld und Stromdichte an einer Oberfläche mit wohlausgebildeter Abschirmschicht sind streng korreliert (Gl. (5–17)). Der kritische Wert der Stromdichte gehört zu einem bestimmten kritischen Feld, eben $B_{cth}$, wobei es völlig gleichgültig ist, ob die Stromdichte zu Abschirmströmen oder zu einem Transportstrom gehört.

Die Gültigkeit der Silsbee-Hypothese macht es nun sehr einfach, aus den kritischen Feldern, z.B. der Abb. 47, die zugehörigen kritischen Stromstärken von Drähten mit kreisförmigem Querschnitt auszurechnen. Das Magnetfeld an der Oberfläche eines solchen Drahtes, der vom Strom $I$ durchflossen wird, ist gegeben durch:

$$B_0 = \mu_0 \frac{I}{2\pi R} \tag{6–2}$$

$B_0$ = Feld an der Oberfläche, $I$ = Gesamtstrom, $R$ = Radius des Drahtes, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/A

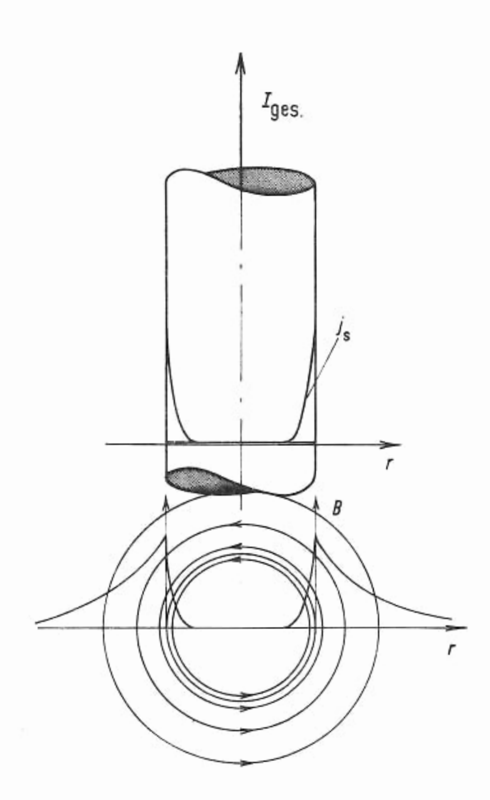



Abb. 85. Stromdichte- und Magnetfeldverteilung in einem supraleitenden Draht mit Transportstrom. Die Oberflächenschicht hat nur die Dicke der Eindringtiefe $\lambda \simeq 500$ Å.

Dabei ist lediglich Zylindersymmetrie der Stromverteilung gefordert. Die radiale Abhängigkeit der Stromdichte ist völlig frei.

Aus Gl. (6–2) folgt unmittelbar, daß der kritische Strom die gleiche Temperaturabhängigkeit wie das kritische Magnetfeld besitzt. Die Abb. 86 gibt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit des kritischen Stromes für einen Zinndraht mit einem Durchmesser von 1 mm wieder. Dem kritischen Feld von ca. 300 G bei 0 K entspricht nach Gl. (6–2) eine kritische Stromstärke $I_{co}$ = 75 A. Diese kritische Stromstärke wächst nur proportional mit dem Radius des Drahtes, weil der gesamte Strom in der dünnen Abschirmschicht fließt.

Wir können nun auch die kritische Strom*dichte* an der Oberfläche erhalten. Dabei ersetzen wir die exponentiell abfallende Stromdichte (Abb. 85) durch eine Verteilung, bei der die volle Stromdichte an der Oberfläche bis zu einer Tiefe $\lambda$, der Eindringtiefe, konstant ist

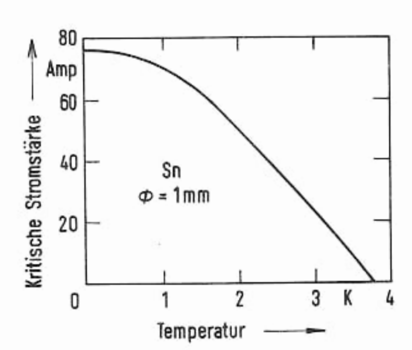



Abb. 86. Kritische Stromdichte für einen Zinndraht mit einem Durchmesser von 1 mm.

und dann unstetig auf null abfällt. Die Eindringtiefe $\lambda$ ist gerade so definiert, daß wir damit den gleichen Gesamtstrom erhalten[1]. Wir bekommen dann mit dieser Überlegung z.B. für den Zinndraht eine kritische Stromdichte bei 0 K:

$$j_{co} = \frac{I_{co}}{2\pi R \lambda_0} = 4{,}7 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2 \qquad (6\text{–}3)$$

$$(R = 0{,}5 \text{ mm}, \lambda_0 = 5{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ cm (nach Tab. 7)}, I_{co} = 75 \text{ A})$$

Die kritischen Stromdichten sind sehr hoch und würden beachtliche Transportströme erlauben, wenn es gelänge, die Abschirmung, die ja auch zu der Verdrängung des Stromes in eine dünne Oberflächenschicht führt, zu umgehen. In den Supraleitern 3. Art sind solche Substanzen entwickelt worden.

Mit der Silsbeeschen Hypothese können wir auch die kritischen Ströme für Supraleiter in einem äußeren Magnetfeld berechnen. Wir müssen dazu nur das äußere Feld und das Feld des Transportstromes an der Oberfläche vektoriell addieren. Die kritische Stromdichte ist erreicht, wenn dieses resultierende Feld den kritischen Wert hat. Für einen Draht mit dem Radius $R$ folgt im Außenfeld $B_a$ senkrecht zur Drahtachse[2]:

$$B_{ges} = 2\,B_a + \mu_0 I/2\pi R \qquad (6\text{–}4)$$

In Abb. 87 a und b sind die Magnetfeldverteilung und die kritische Stromstärke als Funktion des Außenfeldes für eine feste Temperatur, d.h. für ein festes $B_{cth}$, dargestellt.

---

1 Da die Eindringtiefe nur einige $10^{-6}$ cm beträgt, gilt für makroskopische Drähte stets $R \gg \lambda$. Damit können wir auch die Oberfläche solcher Drähte im Hinblick auf die hier interessierenden Fragen als eben ansehen.

2 Der Entmagnetisierungsfaktor $n_M$ für einen Draht im Querfeld ist 1/2. Deshalb erhalten wir an den Mantellinien höchster Feldstärke den Wert $B_{eff} = 2\,B_a$.

Wir wollen nun noch die Frage behandeln, wie der Supraleiter bei Erreichen der kritischen Stromstärke in den Normalzustand übergeht. Dazu betrachten wir wieder einen Draht mit kreisförmigem Querschnitt. Beim Überschreiten der kritischen Stromstärke muß die Meissner-Phase mit völliger Verdrängung instabil werden. Man könnte nun erwarten, daß der Supraleiter vollständig normalleitend wird. Dann würde sich aber der Belastungsstrom

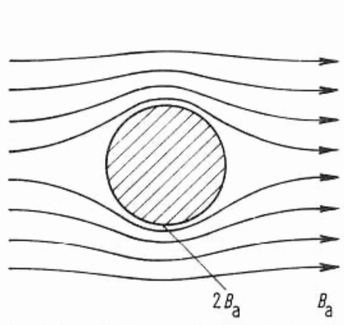



Abb. 87a. Feldverteilung um einen supraleitenden Draht in der Meißner-Phase ohne Belastungsstrom.

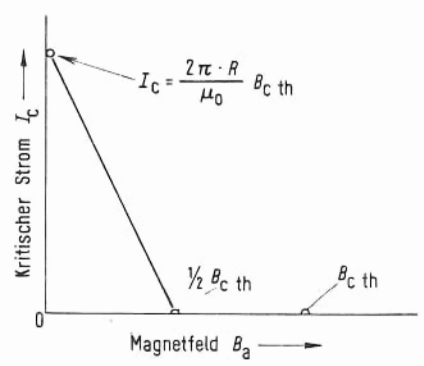



Abb. 87b. Kritischer Strom für einen Draht mit kreisförmigem Querschnitt im Außenfeld $B_a$ senkrecht zur Drahtachse (nach (6–4)).

auf den ganzen Querschnitt verteilen. Die Feldstärke an der Oberfläche würde von dieser Umverteilung überhaupt nicht beeinflußt. Wir hätten dann aber überall im Supraleiter eine Stromdichte, die kleiner ist als die kritische. Da wir die kritische Stromdichte als die entscheidende Größe für die Stabilität des supraleitenden Zustandes ansehen, werden wir erwarten, daß der Übergang nicht in einer Weise erfolgen kann, bei der die Stromdichte überall unterkritisch wird.

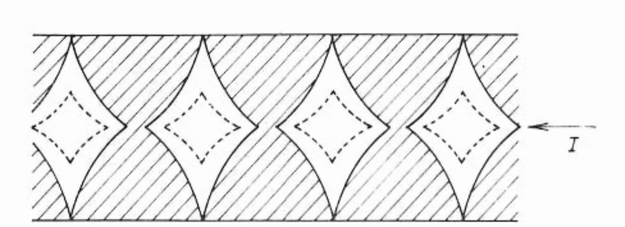



Abb. 88. Zwischenzustandsstruktur eines Drahtes mit kreisförmigem Querschnitt beim kritischen Strom. Schraffierte Bereiche sind normalleitend. Die Struktur ist rotationssymmetrisch um die Zylinderachse. Bei einem Belastungsstrom $I > I_c$ schrumpfen die supraleitenden Bereiche (gestrichelte Linien (nach [97]).

Das Experiment bestätigt diese Vermutung. Der Supraleiter geht beim Überschreiten der kritischen Stromstärke in den Zwischenzustand, d.h. es treten normalleitende Bereiche auf. Es sind mehrere Modelle für diesen Zwischenzustand angegeben worden. Dabei werden Anordnungen der normal- bzw. supraleitenden Bereiche so gesucht, daß möglichst an den gesamten Grenzflächen die kritische Feldstärke $B_{cth}$ herrscht. Bei makroskopischer Struk-

tur des Zwischenzustandes bedingt diese kritische Feldstärke wegen der voll ausgebildeten Abschirmung gerade auch die kritische Stromdichte. Die Abb. 88 gibt ein Modell dieser Art wieder [97]. Da das Magnetfeld des Belastungsstromes aus kreisförmigen Feldlinien besteht, müssen auch die Phasengrenzen senkrecht zur Drahtachse verlaufen. Aus der Forderung, daß die Feldstärke bei jedem Radius gleich $B_{cth}$ sein soll, ergibt sich, daß die Stromdichte zur Drahtachse hin anwachsen muß. Dies wird dadurch erreicht, daß die Dichte der supraleitenden Lamellen zur Drahtachse hin ebenfalls zunimmt.

Die Gestalt im einzelnen kann nur eine Rechnung liefern, bei der überdies gewisse Zusatzannahmen gemacht werden müssen. Verschiedene Modelle dieses stromstabilisierten Zwischenzustandes unterscheiden sich in diesen Zusatzannahmen.

Die Lamellenstruktur dieses Zwischenzustandes wurde mit Hilfe der Pulverdekoration s. Abschn. (5.1.4) sehr schön gezeigt. Abb. 89 gibt ein Beispiel dieser Struktur [98].

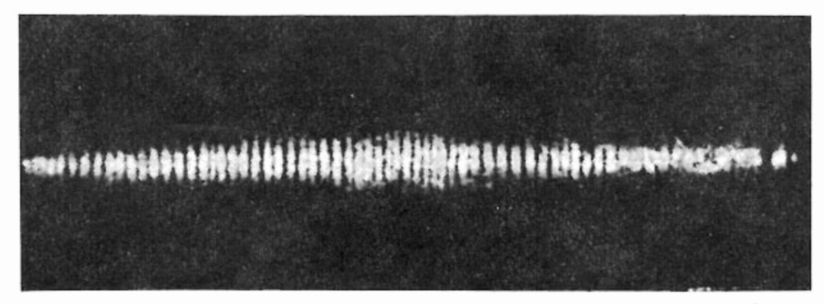


Abb. 89. Zwischenzustandsstruktur eines stromdurchflossenen In-Zylinders.
Länge 38 mm, $\phi$ 6 mm, Strombelastung 30 A, äußeres Feld $B_a$ senkrecht zur Zylinderachse 100 G, $T = 2{,}1$ K ($T_c$ des In ist 3,42 K), Übergang N → S (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Autoren von [98]).

Der supraleitende Draht springt beim Überschreiten der kritischen Stromdichte in einen Zustand, bei dem die supraleitenden Lamellen noch bis zur Oberfläche reichen. Bei weiterer Steigerung des Stromes entsteht ein normalleitender Ringmantel, der einen Kern im Zwischenzustand umhüllt und dessen Dicke mit wachsender Stromstärke zunimmt. In Abb. 90 ist der elektrische Widerstand des Drahtes als Funktion der Belastungsstromstärke aufgetragen [97]. Bei $I_c$ erscheint sprunghaft Widerstand, jedoch nicht der volle Normalwiderstand. Dieser wird erst bei weiterer Steigerung von $I$ erhalten. Solche Messungen sind recht schwierig, weil im stromstabilisierten Zwischenzustand mit endlichem Widerstand leicht die Joulesche Wärme zu einem Temperaturanstieg und damit zu Instabilitäten führen kann[1]. Hinsichtlich der Stabilisierbarkeit des Zwischenzustandes entspricht der „dicke“ Draht mit Strombelastung einer Probe mit einem von null verschiedenen Entmagnetisierungsfaktor im äußeren Feld (s. Abschn. 5.1.4). In beiden Fällen kann der Supraleiter mit dem Übergang in den Zwischenzustand dem „Zwang“ der äußeren Variablen,

1 Bei genügend kleinem Widerstand im Außenkreis kann die Kennlinie stabil durchlaufen werden. Dabei führt allerdings die Joulesche Wärme zu einem Anstieg der mittleren Temperatur.

Strom bzw. Magnetfeld, dadurch ausweichen, daß er in normal- und supraleitende Bereiche aufspaltet. Auf diese Weise kann die kritische Größe über einen Bereich der äußeren Variablen konstant gehalten werden.

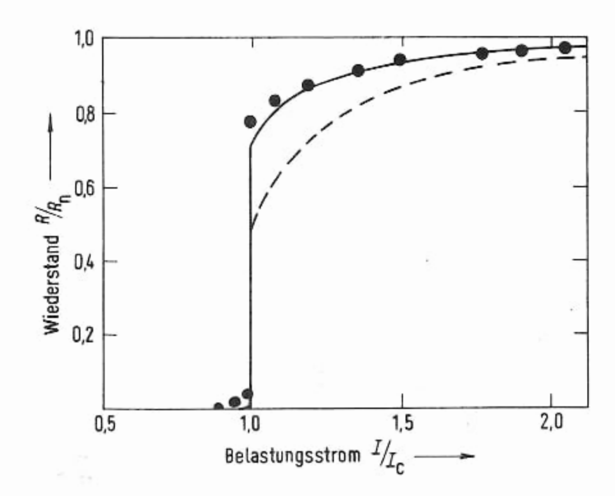



Abb. 90. Elektrischer Widerstand als Funktion des Belastungsstromes. ausgezogene Kurve: Modellrechnung nach [97] gestrichelte Kurve: Modell von F. London [II] Meßpunkte: B.R. Scott: J. Res. Nat. Bur. Stand. *41*, 581 (1948) (siehe auch L. Rinderer: Helv. Phys. Acta *29*, 339 (1956)).

Dem langen Zylinder im achsenparallelen Außenfeld (Entmagnetisierungsfaktor gleich null) würde bei Strombelastung ein „dünner Draht" ($R < \lambda$) entsprechen. In ihm würde die Stromdichte praktisch konstant sein. Beim Erreichen des kritischen Stromes müßte die volle Normalleitung auftreten, weil der dünne Supraleiter keine Möglichkeit hat, durch irgend eine Neuverteilung des Stromes über den Querschnitt bei Festhalten der kritischen Stromdichte einen größeren Gesamtstrom zu erlauben. Auch hier könnte man einen Zwischenzustand durch einen geeigneten Außenkreis (vergleiche die Überlegungen zu Abb. 71) stabilisieren [99]. Solche vergleichenden Betrachtungen über die Stabilität des Zwischenzustandes können viel zum Verständnis des phänomenologischen Verhaltens eines Supraleiters beitragen.

Sehr komplizierte Zwischenzustandsstrukturen erhält man für Drähte, die in einem longitudinalen Magnetfeld mit großen Transportströmen belastet werden. Hier überlagert sich das longitudinale Außenfeld mit dem zirkularen Feld des Stromes so, daß die Phasengrenzen, die ja stets parallel zum Feld liegen müssen, schraubenförmig verlaufen. Das hat zur Folge, daß auch der Belastungsstrom schraubenförmig aufgewunden wird. Dann ergeben sich unerwartete Effekte, z.B. eine Feldverstärkung im Inneren der Probe, die jedoch aus der Struktur des Zwischenzustandes verstanden werden können und damit in besonders überzeugender Weise das allgemeine Gesetz (s. Abschn. 5.1.4) demonstrieren, daß die Phasengrenzen immer parallel zum Magnetfeld verlaufen müssen [100].

### 6.2. Supraleiter 2. Art

Nach dieser Betrachtung der Supraleiter 1. Art müssen wir nun noch die Supraleiter 2. Art behandeln, da sie sich in einem wichtigen Punkt grundsätzlich von den Supraleitern 1. Art unterscheiden. Für kleine Magnetfelder und – nach dem oben gesagten – also auch für

kleine Belastungsströme befinden sich auch die Supraleiter 2. Art in der Meissner-Phase. Sie verhalten sich in dieser Phase wie Supraleiter 1. Art, d.h. sie verdrängen das Magnetfeld und den Strom in eine dünne Oberflächenschicht.

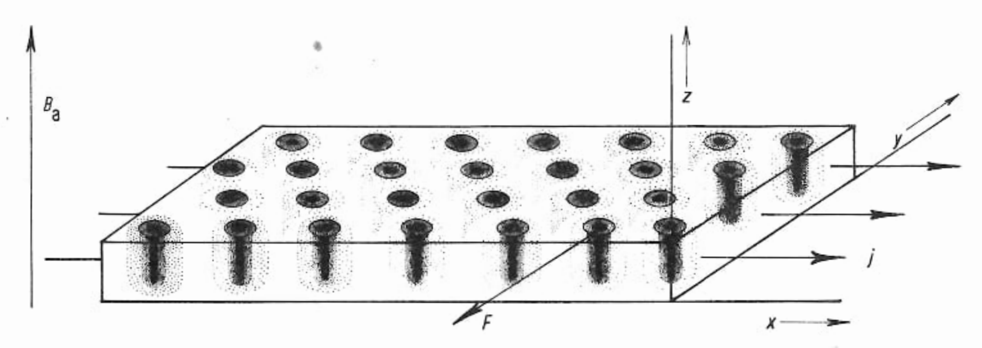



Abb. 91. Shubnikov-Phase mit Transportstromdichte $j$.
Auf die Flußschläuche wirkt eine Kraft $K$, die sie hier in der $-Y$-Richtung verschiebt. Die Magnetfeldverteilung im Flußschlauch ist durch die Schraffur angedeutet.

Ein Unterschied zu den Supraleitern 1. Art wird erst auftreten, wenn das Magnetfeld an der Oberfläche den Wert $B_{c1}$ überschreitet. Der Supraleiter 2. Art muß dann in die Shubnikov-Phase übergehen, d.h. es müssen Flußschläuche in den Supraleiter eindringen (s. Abschn. 5.2.2).

Es zeigt sich nun, daß der ideale Supraleiter 2. Art in der Shubnikov-Phase schon bei sehr kleinen Belastungsströmen einen endlichen elektrischen Widerstand hat [101]. Um die Ursache für diesen Widerstand einzusehen, betrachten wir zunächst eine Anordnung mit einer etwas anderen Geometrie, nämlich eine rechteckige Platte, die von einem Strom parallel zur Plattenebene durchflossen und von einem zur Plattenebene senkrechten Magnetfeld $B_a > B_{c1}$ in der Shubnikov-Phase gehalten wird (Abb. 91).

Als erstes wichtiges Ergebnis stellt man bei einem solchen Experiment fest, daß unter diesen Bedingungen auch der Belastungsstrom $I$ über den ganzen Querschnitt der Platte verteilt ist, d.h. nicht mehr völlig auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt wird. Mit dem Eindringen von magnetischem Fluß in die supraleitende Probe kann auch der Belastungsstrom im Inneren des Supraleiters fließen.

Hierbei tritt nun eine sehr entscheidende Wechselwirkung zwischen dem Belastungsstrom und den Flußschläuchen auf. Der Belastungsstrom, etwa in der $x$-Richtung angenommen, durchfließt auch die Flußschläuche, d.h. Gebiete, in denen ein Magnetfeld vorhanden ist[1]. Zwischen jedem Strom und einem Magnetfeld wirkt eine Kraft, die man Lorentz-

---

[1] Bei der Darstellung der Shubnikov-Phase zeichnet man der Einfachheit halber zylindrische Flußschläuche (Abb. 80 u. 91). Diese Darstellung könnte zu der irrigen Annahme führen, daß der Transportstrom die Flußschläuche einfach umfließen kann und somit gar nicht durch Gebiete mit Magnetfeld geht. Man muß aber bedenken, daß das Magnetfeld im Vergleich zur Cooper-Paardichte langsam variiert (Abb. 81) und deshalb auch in Gebieten mit der vollen Cooper-Paardichte und einer Transportstromdichte vorhanden ist.

Kraft nennt. Für einen Strom $I$ längs eines Drahtes der Länge $L$ senkrecht zu einem Magnetfeld $B$ wird die Kraft dem Betrage nach gleich:

$$F = I \cdot L \cdot B \tag{6-5}$$

Ihre Richtung (Abb.92) steht senkrecht zu $\underline{B}$ und zum Strom (hier vorgegeben durch die Drahtachse). Diese Lorentz-Kraft treibt unsere Elektromotoren.

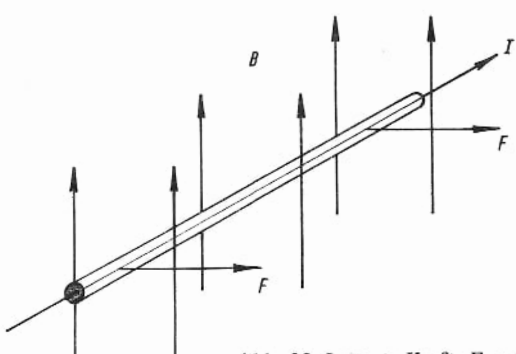



Abb. 92. Lorentz-Kraft $F$ auf einem stromdurchflossenem Draht im Magnetfeld

In der Shubnikov-Phase mit Transportstrom wirkt sie zwischen den Flußschläuchen und dem Strom. Da der Transportstrom durch die Begrenzung der Platte festgehalten wird, müssen die Flußschläuche unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zum Magnetfeld, also zu ihrer eigenen Achse wandern [102]. Diese Wanderung sollte für ideale[1] Supraleiter 2. Art, für die ja eine freie Verschiebung der Flußwirbel möglich ist, schon bei beliebig kleinen Kräften und damit bei beliebig kleinen Belastungsströmen auftreten.

Die Wanderung der Flußschläuche durch den Supraleiter bedingt aber das Auftreten von Verlusten, d.h. es wird elektrische Energie in Wärme umgewandelt. Diese Energie kann nur dem Belastungsstrom entnommen werden, indem eine elektrische Spannung an der Probe auftritt. Damit hat die Probe einen elektrischen Widerstand bekommen.

Die Umwandlung elektrischer Energie in Wärme bei der Wanderung eines Flußschlauches kann durch zwei grundsätzlich verschiedene Prozesse erfolgen. Der erste Verlustmechanismus hängt mit dem Auftreten lokaler elektrischer Felder zusammen. Betrachten wir einen bestimmten Punkt P im Supraleiter, über den ein Flußschlauch etwa mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ hinweg wandert. Am Ort P wird beim Durchlaufen des Flußwirbels ein zeitlich veränderliches Magnetfeld auftreten. Bei Annäherung des Flußschlauches an P

---

[1] Ein idealer Supraleiter 2.Art wurde in Abschn. 5.2.1 dadurch definiert, daß seine Magnetisierungskurve im zu- und abnehmenden Außenfeld reversibel durchlaufen werden kann. Dazu ist eine beliebig leichte Einstellung der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration der Flußschläuche erforderlich, d.h. also eine beliebig leichte Verschiebung. Anders ausgedrückt: Der ideale Supraleiter 2.Art sollte völlig homogen sein hinsichtlich der Lage der Flußschläuche.

wird das Magnetfeld anwachsen, beim Entfernen dagegen abnehmen. Ein zeitlich veränderliches Magnetfeld bedingt aber ein elektrisches Feld am Ort P. Dieses Feld beschleunigt nun auch die ungepaarten Elektronen. Sie können ihre vom elektrischen Feld aufgenommene Energie an das Gitter abgeben und damit Wärme erzeugen.

Neben diesem sehr durchsichtigen Prozeß der Energiedissipation, der mit der räumlichen Variation des Magnetfeldes in einem Flußschlauch zusammenhängt, haben wir eine zweite Möglichkeit, die durch die räumliche Variation der Cooper-Paardichte im Flußschlauch bedingt ist. Wenn ein Flußschlauch über den Ort P wandert, so tritt an diesem Ort auch eine zeitliche Änderung der Cooper-Paardichte $n_C$ auf, da $n_C$ vom Wert null im Kern des Flußschlauches nach außen hin zunimmt. Nun muß man damit rechnen, daß die Einstellung des Gleichgewichtswertes von $n_C$ nach einer Abweichung von diesem Gleichgewicht eine endliche Zeit $\tau$ – man nennt eine solche Zeit, die für die Einstellung eines Gleichgewichtes erforderlich ist, eine Relaxationszeit[1] – benötigt. Erfolgt nun die Änderung von $n_C$ sehr langsam, d.h. in Zeiten, die groß gegen $\tau$ sind, so durchläuft das System lauter Gleichgewichtszustände. Dann wird die beim Aufbrechen der Cooper-Paare an der Vorderfront des Flußschlauches verbrauchte Energie an der Rückseite bei der Bildung der Paare gerade wieder frei, insgesamt also in diesem Prozeß praktisch keine Wärme erzeugt. Wandert der Flußschlauch dagegen so schnell, daß die Cooper-Paardichte nicht über lauter Gleichgewichtszustände folgen kann, so wird bei der zeitlichen Änderung von $n_C$ Energie dissipiert, d.h. Wärme erzeugt.

Wir können uns dies etwa in folgender Weise klar machen. Das große Magnetfeld des Flußschlauchkernes wandert so schnell, daß die zu jedem Feldwert gehörende Gleichgewichtskonzentration der Cooper-Paare nicht eingestellt werden kann. Die Cooper-Paare werden dann an der Vorderfront in einem zu großen Magnetfeld aufgebrochen. Umgekehrt bilden sich die Cooper-Paare an der Rückseite wieder in einem Feld, das für die betreffende Konzentration schon zu klein ist. Da nun die Wärmetönung beim Aufbrechen eines Cooper-Paares mit wachsendem Magnetfeld abnimmt, wird beim Aufbrechen weniger Wärme aufgewendet, als beim Wiedervereinigen frei wird. Auf diese Weise entsteht Wärme, wenn man die zeitliche Variation von $n_C$ so schnell macht, daß Abweichungen vom Gleichgewicht zwischen allen Parametern auftreten.

Was hier am Beispiel der Cooper-Paardichte beschrieben wurde, ist nichts anderes als der Mechanismus jedes Relaxationsvorganges bei Änderungen der äußeren Parameter in Zeiten, die vergleichbar sind mit der Relaxationszeit. Bekannte andere Beispiele sind die Verluste bei der Polarisation eines Dielektrikums im elektrischen Wechselfeld oder bei der Magnetisierung eines ferromagnetischen Stoffes im magnetischen Wechselfeld.

Wir stellen also nochmal fest: Sobald in der Shubnikov-Phase bei Strombelastung Flußschläuche zu wandern anfangen, haben wir Verlustmechanismen und damit einen elektrischen Widerstand. Da im idealen Supraleiter 2. Art schon beliebig kleine Belastungsströme zu einem Wandern der Flußschläuche führen, ist der kritische Strom eines idealen

---

1 Es ist dabei vorausgesetzt, daß das System die Abweichung vom Gleichgewicht, hier also $\Delta n_C$, exponentiell abbaut:

$$\Delta n_C = \Delta n_{Co} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Supraleiters 2.Art in der Shubnikov-Phase gleich null [101]. Damit scheiden diese Supraleiter trotz ihres hohen kritischen Feldes $B_{c2}$ für technische Anwendungen, etwa im Magnetbau aus. Endliche kritische Ströme können in der Shubnikov-Phase nur dann vorliegen, wenn die Flußschläuche irgendwie an ihre Positionen gebunden sind. Dieses Festbinden (pinning) der Flußschläuche ist in der Tat möglich. Supraleiter 2.Art mit Haftstellen (pinning centers) nennt man Supraleiter 3.Art. Sie sind die heute technisch interessanten Substanzen (Kap.7).

Wir haben das Auftreten von Widerstand in der Shubnikov-Phase mit der Bewegung von Flußschläuchen und den damit verbundenen dissipativen Effekten erklärt. Die Bedeutung der Flußschlauchbewegung für die Entstehung einer elektrischen Spannung ist längere Zeit lebhaft diskutiert worden. Eine ganze Reihe sehr schöner Experimente sind in diesem Zusammenhang erdacht und durchgeführt worden. Wir wollen hier nur ein Beispiel behandeln.

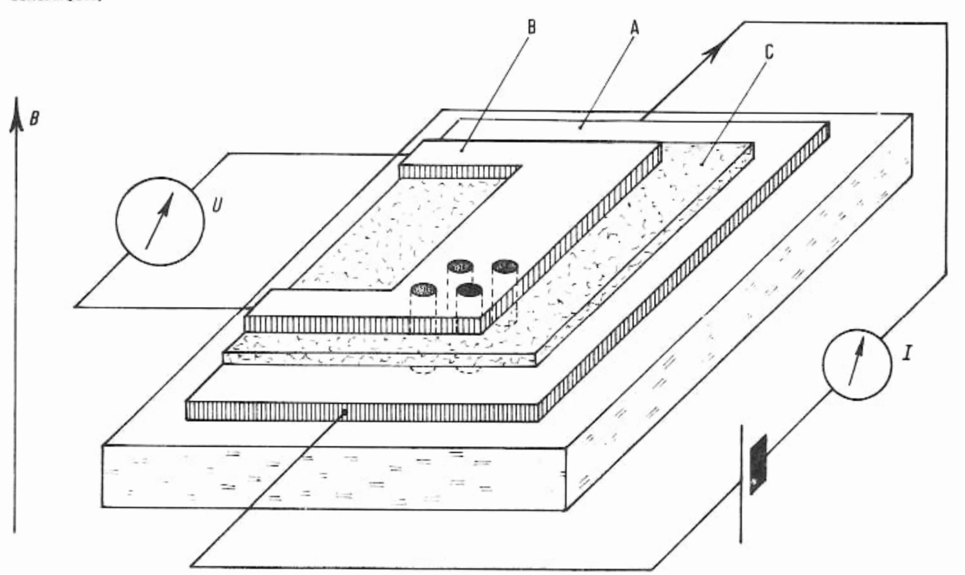



Abb. 93. Zur Entstehung einer elektrischen Spannung $U$ beim Wandern von Flußschläuchen. A und B sind Supraleiter, C ist eine Isolierschicht. Alle Schichtdicken sind stark vergrößert (nach [103]).

Von I. Giaever (1966) [103] wurde die in Abb.93 schematisch dargestellte Anordnung untersucht. Ein dünner Film eines Supraleiters A wird durch ein äußeres Magnetfeld in die Shubnikov-Phase gebracht und mit einem Transportstrom belastet. Es sollte nun die Wanderung von Flußschläuchen auftreten. Um diese Wanderung nachzuweisen, hat Giaever auf den Film A einen zweiten dünnen Supraleiter B gebracht, der aber vom Film A durch eine möglichst dünne Isolierschicht elektrisch vollständig getrennt war. Die magnetischen Flußschläuche durch die beiden Filme sind jedoch gekoppelt[1]. Wandern nun die Flußschläu-

1 Die Magnetfeldverteilung des Flußschlauchsystems im Supraleiter A greift durch die dünne Isolierschicht hindurch und erzwingt eine ähnliche Verteilung der Flußschläuche im Supraleiter B.

che im Supraleiter A unter dem Einfluß des Belastungsstroms, so werden die Flußschläuche in B durch die Kopplung mitgenommen. Wenn – so sagte sich Giaever – mit der Wanderung von Flußschläuchen eine elektrische Spannung an den Enden des Supraleiters auftritt, so muß auch an dem vom Primärkreis völlig getrennten Film B diese Spannung meßbar sein. Sie wurde von Giaever eindeutig nachgewiesen. Daß dabei die Wanderung der Flußschläuche in B für das Zustandekommen der Spannung an B verantwortlich ist, zeigt das Fehlen einer elektrischen Spannung, wenn unter sonst völlig gleichen Bedingungen der Film B normalleitend ist, in ihm also keine Flußschläuche vorliegen. Durch dieses Experiment ist die Bedeutung der Flußschlauchbewegung für das Auftreten einer elektrischen Spannung an der Shubnikov-Phase klar gezeigt worden[1].

Einige Eigenschaften dieses Zustandes mit bewegten Flußschläuchen, den man als „resistive state" bezeichnet, werden wir im folgenden Kapitel behandeln.

Bei den bisherigen Betrachtungen zum kritischen Strom in Supraleitern 2.Art haben wir die Shubnikov-Phase durch ein äußeres Magnetfeld stabilisiert. Wir kommen nun zurück zu der Frage des kritischen Stromes *ohne* äußeres Magnetfeld, von der wir ausgegangen sind. Nehmen wir wieder einen Draht mit kreisförmigem Querschnitt, der vom Strom $I$ durchflossen wird. Beim Überschreiten eines Wertes $I_c = B_{c1} \frac{2\pi R}{\mu_0}$, der an der Oberfläche gerade das Feld $B_{c1}$ erzeugt, geht der Supraleiter in die Shubnikov-Phase. Da das Magnetfeld des Belastungsstromes kreisförmig um die Drahtachse verläuft, bilden sich bei dieser Geometrie auch kreisförmig geschlossene Flußschläuche. Unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft wandern sie zur Achse des Drahtes, indem sie immer kürzer werden, und verschwinden dort. Wir erwarten also für einen idealen Supraleiter 2. Art[2] in dieser Geometrie einen kritischen Strom $I_c$, der sich aus $B_{c1}$ bestimmt, ebenso wie er für den Supraleiter 1.Art durch $B_{cth}$ festgelegt wird (s. Abschn.6.1.) Da $B_{c1}$ kleiner als $B_{cth}$ ist, wird dieser kritische Strom in Supraleitern 2. Art stets kleiner sein als von entsprechenden Supraleitern 1. Art[3].

Zum Schluß dieses Kapitels sei noch erwähnt, daß auch für Supraleiter 1.Art im Zwischenzustand (s. Abschn.5.1.4) bei Strombelastung ein Wandern der Bereiche auftritt, das zu einem Widerstand führt. Von Gorter [104] wurde auf diese Möglichkeit eines dynamischen Modells des Zwischenzustands hingewiesen. Dekorationsexperimente (s. Abschn.5.1.4) mit Nb-Pulver haben gezeigt, daß bei genügend großem Belastungsstrom tatsächlich Bereiche quer zum Strom durch den Supraleiter wandern [105].

---

1 Da wir das Magnetfeld der Flußschläuche durch Feldlinien darstellen (z.B. in Abb.80), taucht im Zusammenhang mit dem Wandern der Flußschläuche durch einen Supraleiter häufig die Frage auf, was mit den vielen Magnetfeldlinien geschieht, die bei einem solchen Experiment durch den Supraleiter hindurch geschoben werden. Die Antwort ist sehr einfach. Ein Flußschlauch besteht aus einem System von Ringströmen (Abb.80 u. 82), die gerade das zusätzliche Feld des Flußschlauches erzeugen. Diese Ringströme entstehen an der einen Seite des Supraleiters, wenn ein Flußschlauch auftaucht, und verschwinden an der anderen Seite, nachdem sie den Supraleiter durchlaufen haben.

2 Nachdem wir Supraleiter 2.Art mit Haftstellen für Flußschläuche als Supraleiter 3.Art bezeichnen, könnten wir auf den Zusatz „ideal" verzichten. Häufig redet man auch nur dann von Supraleitern 3. Art, wenn man bewußt Haftzentren in einen Supraleiter 2.Art einbringt.

3 „Entsprechend" bedeutet hier, daß die Supraleiter gleiche Geometrie und gleiches $B_{cth}$ haben sollen.

## Kapitel 7. Supraleiter 3.Art

In Abschn.5.2.1 haben wir die Magnetisierungskurven von Supraleitern 2.Art (Abb.74) kennengelernt. Dabei sind wir von ideal homogenen Substanzen ausgegangen, d.h. Substanzen, in denen die Flußschläuche der Shubnikov-Phase frei verschiebbar sind, also keine energetisch bevorzugten Lagen haben. Diese Betrachtung stellt einen Grenzfall dar, der von realen Proben nur mehr oder weniger gut approximiert werden kann.

In diesem Abschnitt wollen wir nun gerade solche Supraleiter behandeln, bei denen die Flußschläuche in der Shubnikov-Phase sehr stark an energetisch bevorzugte Plätze gebunden sind. Diese Supraleiter, die wir Supraleiter 3.Art nennen, stellen die technisch brauchbaren Substanzen dar.

Wie oft in der Festkörperphysik sind auch hier die vom theoretischen Standpunkt idealen Substanzen nicht die für die Anwendung besten[1]. Vielmehr sind es gerade die Abweichungen vom idealen Verhalten, die technisch bedeutsam sind.

### 7.1. Die Magnetisierungskurve von Supraleitern 3.Art

Wenn die Flußschläuche in der Shubnikov-Phase an bestimmte Plätze im Material gebunden sind, so kann sich die zum thermodynamischen Gleichgewicht gehörende Magnetisierung im Außenfeld nicht einstellen. Dazu ist ja die freie Verschiebbarkeit der Flußschläuche Voraussetzung. Wir werden also ganz andere Magnetisierungskurven zu erwarten haben.

Die Abb.94 gibt als Beispiel das Verhalten einer Nb-Ta-Legierung wieder [106]. Niob und Tantal sind in jedem Verhältnis mischbar. Sorgfältiges Tempern liefert sehr homogene Mischkristalle. An ihnen kann eine nahezu reversible Magnetisierungskurve beobachtet werden (Kurve $a$).

Verformt man nun einen solchen Mischkristall, wie das etwa beim Herstellen der Drähte durch den Ziehvorgang geschieht, so werden viele Störungen im Gitteraufbau erzeugt, die als Haftstellen für Flußschläuche wirken können. Man erhält dann eine Magnetisierungskurve mit völlig anderer Gestalt (Kurve $b$). Zunächst fällt auf, daß eine wesentlich höhere Magnetisierung erreicht wird. Das bedeutet, daß die gestörte Probe auch in Außenfeldern, die größer als $B_{c1}$ sind, noch nahezu ideal diamagnetische Abschirmung haben kann. Weiterhin ist jede Spur von Reversibilität verschwunden. Bei abnehmender Feldstärke bleibt magnetischer Fluß in der Probe auch bei $B_a = 0$ „gefangen"[2].

Unverändert ist lediglich das obere kritische Feld $B_{c2}$ geblieben. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß ein Mischkristall der Legierung $Nb_{55}Ta_{45}$ schon eine sehr kleine

---

1 So sind die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzerscheinungen, die wir z.B. in den Leuchtschirmen verwenden, an bestimmte Störzentren, also Abweichungen vom idealen Aufbau gebunden. Auch die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen, z.B. von Duralumin, werden durch bestimmte Ausscheidungen, also Inhomogenitäten, bedingt.

2 Dieser eingefangene Fluß ist parallel zum Außenfeld gerichtet. In Abb.94 haben wir dem allgemeinen Brauch folgend die negative Magnetisierung aufgetragen.

freie Weglänge $l^*$ besitzt. Die zusätzliche Störung kann $\kappa$ und damit auch $B_{c2}$ (s. Abschnitt 5.2.1) nicht wesentlich verändern.

Wenn wir nun davon ausgehen, daß die Flußschläuche in dem gestörten Material mehr oder weniger fest gebunden sind, so können wir diese Magnetisierungskurve qualitativ leicht verstehen. Verfolgen wir vom Feld null ausgehend ihren Verlauf. Bis zum Außenfeld $B_{c1}$ ist kein Unterschied vorhanden; die Probe ist in der Meissner-Phase, die von Störungen kaum beeinflußt wird[1].

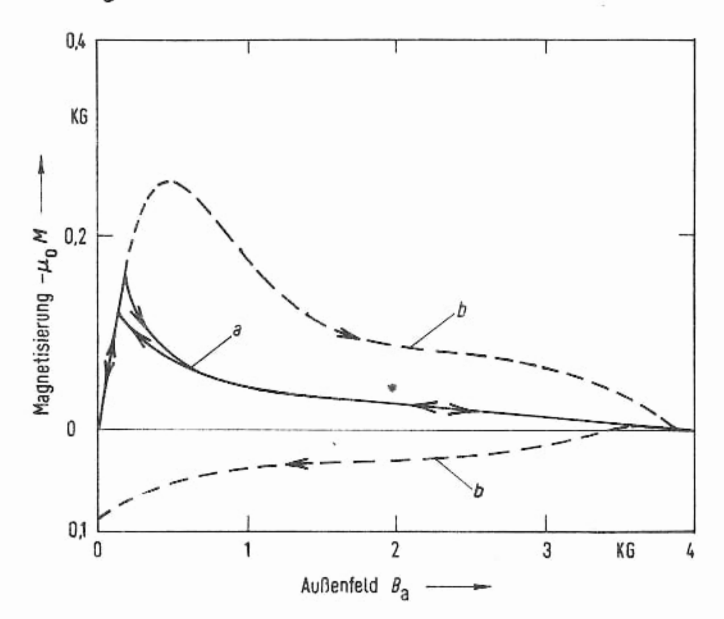



Abb. 94. Magnetisierungskurven einer $Nb_{55}Ta_{45}$-Legierung. *a)* sehr gut getempert, *b)* mit vielen Gitterstörungen (nach [106]).

Beim Überschreiten von $B_{c1}$ dringen Flußschläuche von der Oberfläche her in die Probe ein. Diese Flußschläuche sind nun an ihre Plätze, zunächst dicht unter der Oberfläche, fixiert und können sich nicht wie im homogenen Material gleichmäßig über das Volumen verteilen. In der Oberflächenschicht aber, in der Flußschläuche vorhanden sind, können auch Abschirmströme fließen. Dadurch kann der totale Abschirmstrom, der das diamagnetische Verhalten bestimmt, größer werden als in der Meissner-Phase, in der nur innerhalb einer Schicht von der Dicke der Eindringtiefe Supraströme fließen können. Man kann diesen Sachverhalt noch etwas anders ausdrücken. Das Eindringen von Flußschläuchen in die Oberfläche der Probe vergrößert die effektive Dicke der Abschirmschicht und damit den totalen Abschirmstrom.

Bei $B_{c2}$ wird die Cooper-Paardichte null und damit die Supraleitung aufgehoben[2]. Das Magnetfeld durchdringt den Supraleiter homogen. Bei Verkleinerung des Außenfeldes unter $B_{c2}$ geht die Probe wieder in die Shubnikov-Phase. Der magnetische Fluß ist nun wieder in Vielfache des Flußquants $\Phi_0$ aufgeteilt, und die Flußschläuche sind an die

1 Der geringe Einfluß der Störung auf die Eindringtiefe $\lambda$ kann hier vernachlässigt werden.

2 Von der Oberflächensupraleitung, die für parallele Felder in einer dünnen Schicht dicht unter der Oberfläche bis zu Feldern $B_a = 1{,}7\, B_{c2}$ bestehen kann, sehen wir hier ab.

Gitterstörungen mehr oder weniger fest gebunden. Sie können deshalb mit abnehmendem Außenfeld nur sehr gehemmt aus dem Material austreten. Es bleibt selbst bei $B_a = 0$ ein magnetischer Fluß in Feldrichtung eingefroren. Die Größe dieses eingefrorenen, paramagnetischen Flusses[1)] hängt, ebenso wie die Gestalt der Magnetisierungskurve, von Einzelheiten der Störungen ab, die z.Z. noch nicht quantitativ erfaßt werden können.

Besonders wirksame „pinning centers" sind normalleitende Ausscheidungen in einem supraleitenden Grundmaterial. Die Abb.95 zeigt ein Beispiel, wie es für eine Blei-Wismut-Legierung mit 53 Atom-% Bi beobachtet worden ist [107]. Beim Abkühlen unter die Schmelztemperatur scheiden sich in diesem System zwei Grenzphasen aus, nämlich praktisch reines Bi und die sog. $\epsilon$-Phase, eine Legierung mit eigener Gitterstruktur und einem Stabilitätsbereich zwischen ca. 18 und 33 Atom-% Bi bei Zimmertemperatur. Die $\epsilon$ Grenzphase hat eine Übergangstemperatur von ca. 8,6 K. Die Werte für $B_{c1}$ und $B_{c2}$ sind 250 und ca. 15 000 G. Die reversible Magnetisierungskurve, die man für die $\epsilon$-Phase erwarten muß, ist in Abb.95 eingezeichnet.

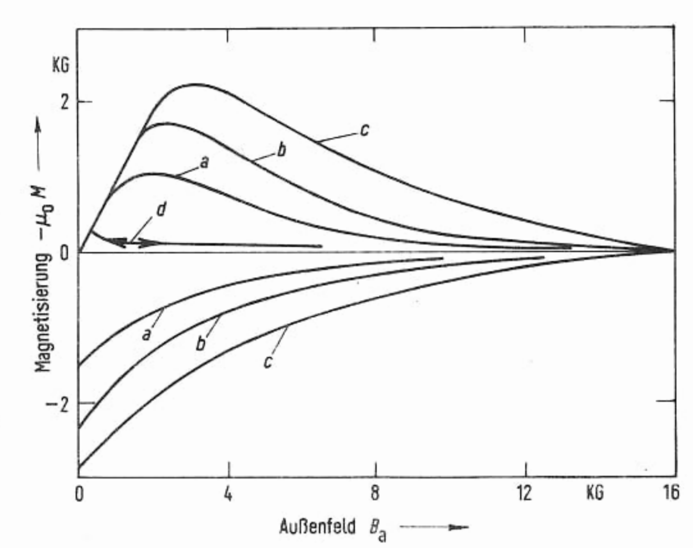



Abb. 95. Magnetisierungskurven einer Pb-Bi-Legierung in verschiedenen Ausscheidungszuständen.
*a)* nach 1 Tag bei Zimmertemperatur
*b)* nach 5 Tagen bei Zimmertemperatur
*c)* nach 19 Tagen bei Zimmertemperatur
*d)* reversible Magnetisierungskurve der reinen $\epsilon$-Grenzphase (nach [107]).

Die Magnetisierungskurven *a*, *b* und *c* für die Mischphase ($\epsilon$ und reines Bi) gehören zu verschiedenen Ausscheidungsgraden. Durch Auslagern bei Zimmertemperatur wird das Bi immer mehr ausgeschieden. Dabei entstehen offenbar immer wirksamere „pinning centers". Nach einer Auslagerung von 19 Tagen ist die Irreversibilität sehr groß geworden (Kurve *c*). Es bleibt ein beachtlicher magnetischer Fluß eingefroren, wenn man das Außenfeld nach Erreichen von $B_{c2}$ wieder auf null bringt.

Kehrt man nun die Feldrichtung um, so kann man eine ganze Hysteresisschleife durchlaufen. Die Abb.96 zeigt eine solche Hysteresiskurve für die gleiche Pb-Bi-Legierung (53 Atom-% Bi) [107]. Die sprunghaften Änderungen der Magnetisierung sind sog. Flußsprüngen zuzuschreiben. Hier lösen sich offenbar ganze Flußquantenbündel oder ganze

1 Wir nennen den Fluß paramagnetisch, weil er zum Außenfeld parallel gerichtet ist.

Gebiete eines Flußquantengitters von den Haftstellen und gestatten damit eine sprunghafte Änderung der Magnetisierung in Richtung auf das thermodynamische Gleichgewicht. Solche Flußsprünge sind bei supraleitenden Magnetspulen sehr gefährlich, weil die entwickelte Wärme dazu führen kann, daß der Supraleiter über den ganzen Querschnitt normalleitend wird (s. Abschn. 9.1.2), und das Magnetfeld zusammenbricht.

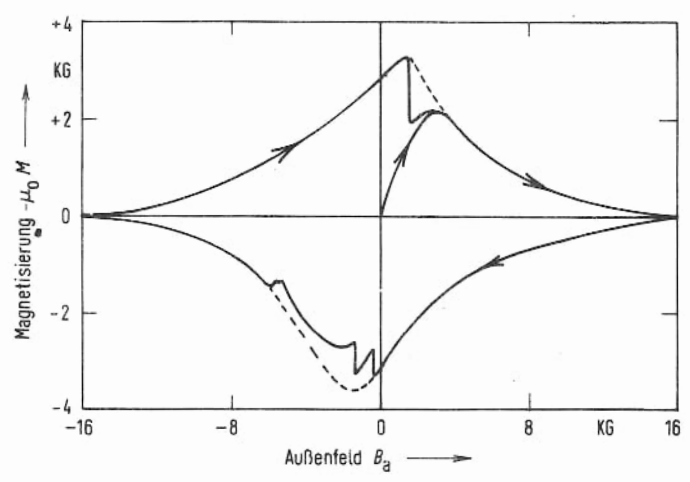



Abb. 96. Vollständiger Magnetisierungszyklus einer Pb-Bi-Legierung (53 Atom-% Bi). Die gestrichelte Kurve sollte durchlaufen werden, wenn keine Flußsprünge auftreten (nach [107]).

Wir haben die Irreversibilitäten der Magnetisierungskurve und insbesondere den eingefrorenen Fluß bei $B_a = 0$ mit der Existenz von Haftstellen für Flußwirbel erklärt. Diese Erklärung ist durchaus gerechtfertigt. Zweifellos haben pinning centers den beschriebenen Einfluß auf die Magnetisierungskurve. Es ist aber schwer, diesen Einfluß von einer rein geometrisch bedingten Irreversibilität zu trennen, die immer auftritt, wenn supraleitende Schleifen oder Ringe – allgemein Supraleiter mit mehrfachem Zusammenhang[1] – in ein Magnetfeld gebracht werden.

Wir haben schon in Abschn. 1.1 (Abb. 5) gesehen, daß in einem supraleitenden Ring ein Dauerstrom induziert und damit ein magnetischer Fluß eingefroren werden kann. Nun wollen wir anhand der Abb. 97 das Verhalten eines solchen Ringes im Magnetfeld etwas genauer betrachten. Wir wählen einen Ring mit kreisförmigem Querschnitt in einem Magnetfeld senkrecht zur Ringfläche. Als Maß für den magnetischen Zustand des Ringes tragen wir sein magnetisches Moment $m_M$ auf, da wir bei einem einzelnen Ring mit Dauerstrom nicht von einer Magnetisierung sprechen können. Der Begriff der Magnetisierung wird erst sinnvoll, wenn etwa in einer Probe sehr viele solcher Ringe zum magnetischen Verhalten beitragen.

Ausgehend von einem Zustand ohne jeden Suprastrom und dem Feld null (Punkt 0) steigern wir das Außenfeld. Im supraleitenden Ring werden Ströme angeworfen, die den magne-

1 Ein mehrfacher Zusammenhang liegt vor, wenn man in einem Körper geschlossene Kurven angeben kann, die nicht innerhalb des Körpers auf einen Punkt zusammengezogen werden können. In einem Ring z. B. haben alle geschlossenen Kurven, die um die Ringöffnung herumlaufen, diese Eigenschaft. Können dagegen *alle* denkbaren geschlossenen Kurven *im Körper* auf einen Punkt zusammengezogen werden, so nennt man diesen Körper einfach zusammenhängend.

tischen Fluß durch den Ring (aus der gesamten Ringfläche) verdrängen, oder anders gesagt, den Fluß auf seinem Ausgangswert null halten. (Lenzsche Regel). Dabei nimmt das dem Außenfeld entgegengerichtete Moment des Ringes umso schneller zu, je größer die Ringfläche ist (Weg OA in Abb. 97). Diese Flußverdrängung führt nun dazu, daß das Magnetfeld am Außenrand des Ringes verstärkt wird. Überschreitet dieses Feld den kritischen Wert $B_c$[1], so muß der Supraleiter zumindest vorübergehend in den Zwischenzustand kommen, es taucht Widerstand auf und der Suprastrom wird abgebremst. Dabei dringt magnetischer Fluß in den Ring ein, was zu einer Erniedrigung des Feldes am Ringrand führt. Mit

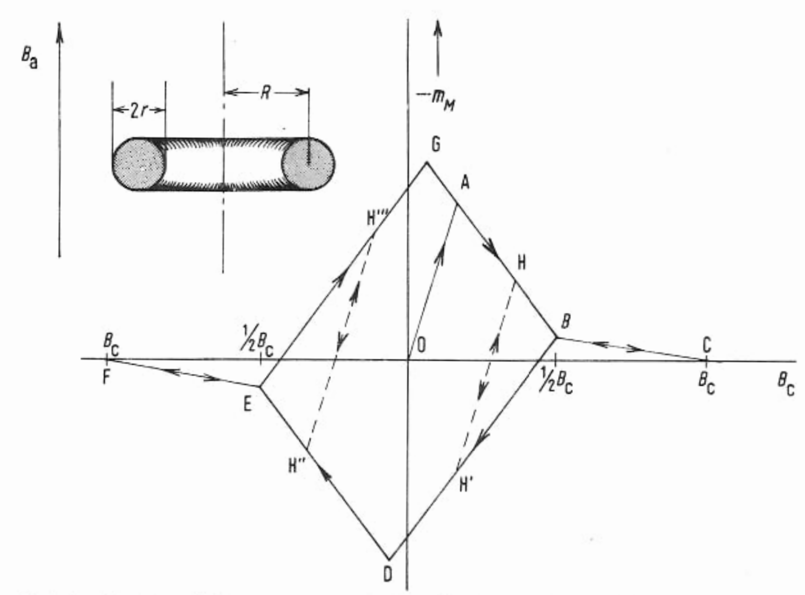



Abb. 97. Supraleitender Ring im Magnetfeld – zum magnetischen Verhalten von mehrfach zusammenhängenden Supraleitern (schematische Darstellung).
$m_M$ ist das magnetische Moment des Ringes.

wachsendem Feld nimmt nun der supraleitende Ringstrom so ab, daß gerade immer das kritische Feld am Ringrand herrscht (Kurvenast AB). Dabei wird das Ringinnere mehr und mehr mit magnetischem Fluß aufgefüllt. Bei $B_a = \frac{1}{2} B_c$ ist der makroskopische Ringstrom zu null geworden. Nun wird das kritische Feld an den Mantellinien des Ringes allein durch die Abschirmung des Ringmaterials selbst erzeugt[2]. Wird nun das Feld weiter gesteigert, so geht der Ring stationär in den Zwischenzustand[3]. Bei $B_a = B_c$ ist die Supraleitung völlig aufgehoben. Wird nun das Feld reduziert, so wird der Ring durch den Zwischenzustand laufend zunächst wieder voll supraleitend. Der Kurvenast BC ist ein rever-

1 Wir betrachten hier der Einfachheit halber einen Supraleiter 1.Art.
2 Ein Draht mit kreisförmigem Querschnitt hat im senkrechten Feld wegen des Entmagnetisierungsfaktors $n_M = 1/2$ die Maximalfeldstärme $B_{max} = 2 B_a$ (s. Abschn. 5.1.4).
3 Bis zum Punkt B ($B_a < 1/2 B_c$) war der Ring stationär voll supraleitend.

sibler Ast. Bei weiterer Absenkung von $B_a$ werden nun Suprastöme in dem Ring angeworfen, die den vorhandenen Fluß durch den Ring aufrechterhalten, d.h. nun verstärkt der Ringstrom das Feld im Inneren. Wir haben dann am Innenrand des Ringes das maximale Feld, das auf dem Wert $B_c$ gehalten wird. Beim Außenfeld null fließt ein Dauerstrom in dem Ring (s. Abschn. 1.1, Abb. 5).

Nun lassen wir das Außenfeld in der umgekehrten Richtung anwachsen. Daß dabei das magnetische Moment bis zum Punkt D noch weiter anwächst, hängt mit den etwas unterschiedlichen Verhältnissen am Außen- und Innenrand des Ringes zusammen und braucht hier nicht näher betrachtet zu werden[1]. Mit wachsendem Feld nimmt das magnetische Moment des Ringes in dem Maße ab, wie der Ringstrom abnimmt. Die Verhältnisse längs DE sind ganz analog zu denen längs GB. Das maximale Feld, das auf dem kritischen Wert gehalten wird, ist nun wieder am Außenrand[2].

Längs des Weges EF befindet sich der Ring im Zwischenzustand. Der Weg EG schließlich entspricht vollständig dem Weg BD. Kehren wir die Feldrichtung in einem Punkt um, in dem der Ring voll supraleitend ist (Punkte H, H′, H″, H‴), so ändert sich das Moment in der gleichen Weise, wie längs OA. Der Ring reagiert zunächst voll, d.h. unbehindert durch ein kritisches Feld an der Oberfläche, auf die Feldänderung.

Die Hysteresiskurve eines solchen supraleitenden Ringes hat nun viel Ähnlichkeit mit der in Abb. 96 gezeigten Magnetisierungskurve. Es ist auch mit Sicherheit anzunehmen, daß in Legierungen der mehrfache Zusammenhang, etwa von Ausscheidungen mit höherem $T_c$ als dem des Grundmaterials oder bei normalleitenden Ausscheidungen (Pb-Bi-Legierungen), eine wesentliche Rolle spielt für die Irreversibilitäten der Magnetisierungskurve. Das von Mendelssohn [85] entwickelte Schwammodell berücksichtigt diese Effekte.

## 7.2. Kritische Ströme in Supraleitern 3.Art

Wir haben in Abschn. 6.2 schon gesehen, daß ein idealer Supraleiter 2. Art in der Shubnikovphase keinen dissipationsfreien Strom quer zur Richtung des Magnetfeldes tragen kann, da die Flußschläuche unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft in Bewegung geraten und dabei dissipative Prozesse auftreten. Nun sind aber die Flußschläuche in einem *realen* Supraleiter niemals völlig frei verschiebbar. Es ist immer eine, wenn auch vielleicht sehr kleine Kraft $K_H$ nötig, um die Flußschläuche von bevorzugten Plätzen, den sog. Haftstellen, loszureißen. Solange die Lorentz-Kraft $K_L$ kleiner ist als diese Haftkraft $K_H$, können die Flußschläuche nicht wandern. Wir werden also auch in jedem realen Supraleiter 2. Art in der Shubnikov-Phase widerstandsfreie Ströme (Supraströme) beobachten können. Überschreitet der Belastungsstrom die kritische Größe, bei der $K_L = K_H$ wird, so setzt die Bewegung der Flußschläuche ein, d.h. es tritt dann Widerstand auf. Der kritische Strom

1 Auch an den Punkten B bzw. E haben wir die Verhältnisse etwas vereinfacht dargestellt (siehe D. Shoenberg: Superconductivity, Cambridge, At The University Press (1952)).

2 Immer dann, wenn das Feld des Ringstromes im Inneren antiparallel zum Außenfeld ist, haben wir das maximale Feld am Außenrand des Ringes. Diese Aussage ist, wenn wir von Feinheiten bei D und G absehen, identisch mit der Feststellung, daß bei zunehmendem Außenfeld unabhängig von der Richtung (wachsender Betrag des Außenfeldes) das Maximalfeld am Außenrand des Ringes auftritt.

ist demnach ein Maß für die Kraft $K_H$, mit der die Flußschläuche an energetisch bevorzugten Stellen „festgebunden" sind.

Die Abb. 98 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristiken für zwei Proben einer $Nb_{50}Ta_{50}$-Legierung mit verschieden großer innerer Unordnung [108]. Beide Proben befinden sich bei der Messung in der Shubnikov-Phase. An der stärker gestörten Probe 2 wird bis zu einem Belastungsstrom $I_2$ von ca. 1,2 A keine elektrische Spannung beobachtet[1], während für die weniger gestörte Probe 1 bereits bei ca. 0,2 A eine Spannung und damit ein Widerstand auftritt. Wir nennen die Ströme $I_{c1}$ und $I_{c2}$ die kritischen Ströme der beiden Proben. Eine „ideale" Probe des gleichen Materials, also eine völlig homogene Probe, würde bei gleichen Bedingungen eine Strom-Spannungs-Charakteristik haben, die durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Es geht nun bei den Supraleitern 3. Art darum, die Haftkräfte $K_H$ besonders groß zu machen, um damit auch möglichst große, widerstandsfreie Belastungsströme zu erhalten. Bevor wir einige Beispiele von Supraleitern 3. Art behandeln, soll noch kurz auf den linearen Teil der Charakteristiken in Abb. 98 eingegangen werden.

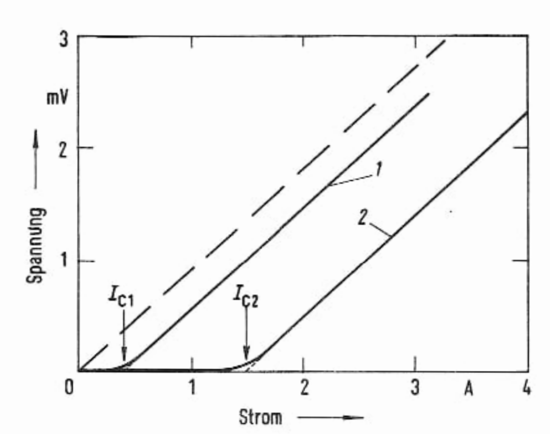



Abb. 98. Strom-Spannungs-Charakteristiken einer $Nb_{50}Ta_{50}$-Legierung in der Shubnikov-Phase.
$T$ = 3,0 K, Außenfeld $B_a$ = 2 KG, $T_c$ im Feld null ist 6,25 K (nach [108]).

In diesem Teil der Charakteristik wird die Spannung $U$ am Supraleiter durch die Bewegung der Flußschläuche erzeugt. Der so entstehende differenzielle Widerstand $dU/dI$ = $R_{fl}$, der „flow resistance", ist offenbar für beide Proben gleich groß, hängt also nicht von den Haftzentren für die Flußschläuche ab.

Dieser Befund ist mit folgender Annahme verständlich. Sind die Flußschläuche erst einmal von ihren Haftzentren gelöst, so bewegen sie sich unter dem Einfluß der Differenzkraft $\vec{K}^* = \vec{K}_L - \vec{K}_H$ durch das Material. Aufgrund der nun einsetzenden dissipativen Prozesse, die zu einer Art „Reibung" des Flußschlauches im Supraleiter führen, stellt sich eine Wanderungsgeschwindigkeit $v$ ein, die proportional zu $K^*$ ist. Es gilt:

$$v \propto K^* \propto I - I_c \qquad (7\text{–}1)$$

1 Die Aussage „keine Spannung" enthält natürlich eine starke Vereinfachung. Da auch bei Strömen $I < I_c$ gewöhnlich schon eine, wenn auch sehr schwache, Dissipation auftreten kann, werden wir auch hier kleine Spannungen beobachten können. Die Charakteristiken in Abb.98 deuten dies an, indem sie allmählich in den linearen Teil übergehen. Welche Effekte hierfür verantwortlich sein können, ist noch nicht voll geklärt.

Andererseits ist die elektrische Spannung $U$ proportional zu $v$, d.h. es gilt:

$$U \propto v \propto I - I_c \qquad (7\text{-}2)$$

Damit wird:

$$\mathrm{d}U/\mathrm{d}I = \text{const.} \qquad (7\text{-}3)$$

Die Gleichheit von $\mathrm{d}U/\mathrm{d}I$ für verschieden stark gestörte Proben (Abb. 98) besagt, daß die Haftzentren offenbar keinen Einfluß auf den Zusammenhang zwischen $K^*$ und $v$ haben. Zu gleichem $K^*$ gehört unabhängig von der Natur der Haftzentren die gleiche Geschwindigkeit $v$ und damit die gleiche Spannung $U$. Die Charakteristiken sind dann nur parallel zur $I$-Achse verschoben.

Wir haben nach diesen Befunden 2 Anteile der Energiedissipation $U \cdot I$, nämlich einmal $U \cdot I_c$ und zum anderen $U \cdot (I - I_c)$. Der Anteil $U \cdot I_c$ ist einem dissipativen Prozeß an den Haftzentren zuzuschreiben, auf den in Abschn. 7.3 noch etwas näher eingegangen wird. Der Anteil $U \cdot (I - I_c)$ aber bestimmt offensichtlich allein die Wanderungsgeschwindigkeit.

Die wesentlichen Energieverluste bei der Wanderung von Flußschläuchen sind durch das Auftreten lokaler elektrischer Felder bedingt, die an den ungepaarten Elektronen angreifen. Damit wird verständlich, daß der „flow resistance" vom Normalwiderstand des Materials abhängt. Es zeigt sich, daß $R_{fl}$ proportional ist zu $R_n$[1].

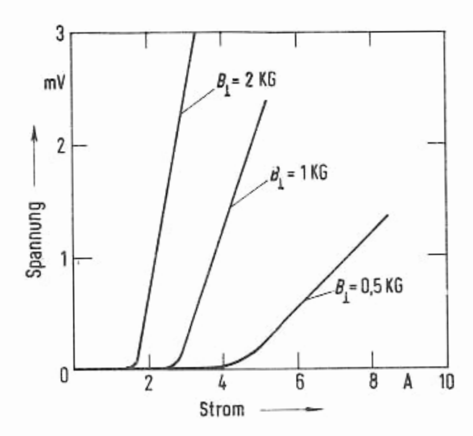



Abb. 99. Strom-Spannungs-Charakteristiken einer Pb-In-Legierung in der Shubnikov-Phase. Material: Pb + 17 Atom-% In, $T = 2{,}0$ K, Übergangstemperatur im Feld null: ca. 7,1 K (nach [108]).

---

1 Mit wachsendem $R_n$ wird unter sonst gleichen Bedingungen die Geschwindigkeit $v$ der Flußschläuche unter dem Einfluß der vorgegebenen Kraft $K^* = K_L - K_H$ (d.h. unter einem vorgegebenen Strom $I = I_c + I'$) größer. Dies kann eine einfache aber instruktive Betrachtung der umgesetzten Leistung zeigen. Wenn ein Flußschlauch durch die Kraft $K^*$ mit der Geschwindigkeit $v$ durch das Material bewegt wird, so entwickelt dabei die Kraft $K^*$ die Leistung $L_{K^*} = K^* \cdot v$. Diese Leistung muß durch die lokalen elektrischen Felder $E$ in Wärme verwandelt werden. Bei einem spez. Widerstand $\rho_n$ des Materials im Normalzustand ist die elektrische Leistung $L_{el}$ proportional zu $E^2/\rho_n$. Andererseits ist, wie wir schon gesehen haben, $E$ proportional zu $v$. Damit ergibt die Forderung $L_{K^*} = L_{el}$:

$$E^2/\rho_n \propto K^* \cdot v \propto v^2/\rho_n \qquad \text{also:}$$

$$K^* \propto v/\rho_n$$

Bei vorgegebenem $K^*$ wird $v$ mit wachsendem $\rho_n$ größer.

Außerdem treten an jedem Flußschlauch die gleichen dissipativen Effekte auf. Deshalb wird der dynamische Widerstand (flow resistance) auch proportional zur Dichte (Anzahl pro Fläche) der Flußschläuche sein. Diese Dichte nimmt mit wachsendem Außenfeld $B_a$ zu. Die *U-I*-Charakteristiken werden mit wachsendem Magnetfeld steiler. Die Abb. 99 zeigt die Abhängigkeit des dynamischen Widerstandes vom Außenfeld für eine Blei-Indium-Legierung (Pb + 17 Atom-% In) [108].

Mit wachsendem Feld nimmt hier auch der kritische Strom $I_c$ ab. Diese Abnahme kann verschiedene Ursachen haben. Einmal werden bei steigender Flußschlauchdichte nicht alle Flußwirbel gleich fest gebunden sein können. Damit nimmt die mittlere Haftkraft ab. Zum anderen nimmt die Haftkraft aber für ein und dasselbe Zentrum mit wachsendem Außenfeld ab und geht für $B_a \to B_{c2}$ gegen null. Wir werden das Verhalten des kritischen Stromes mit wachsendem Außenfeld besonders deutlich in einer Darstellung der Feldabhängigkeit von $I_c$ sehen (Abb. 100 und 101).

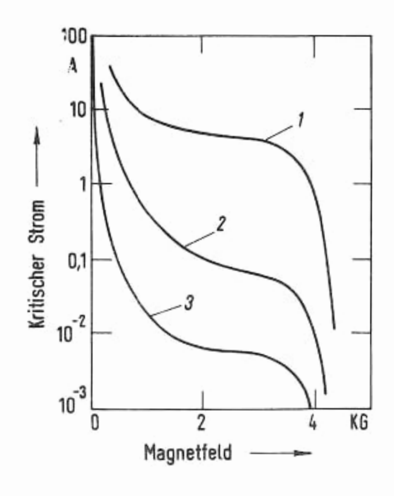



Abb. 100. Kritischer Strom einer $Nb_{55}Ta_{45}$-Legierung im äußeren Magnetfeld senkrecht zum Strom.
Drahtdurchmesser: 0,38 mm, Meßtemperatur: 4,2 K,
*1:* unmittelbar nach Kaltverformung
*2:* nach 24 Stunden bei 1800 K
*3:* nach 48 Stunden bei 1800 K (nach [106]).

Wir haben schon bei der Diskussion der Abb. 98 festgestellt, daß der kritische Strom $I_c$ vom Grad der inneren Unordnung einer Probe abhängt. Diese innere Unordnung kann unter anderem durch plastische Verformung erzeugt werden. Zieht man etwa einen Metalldraht (z.B. Cu) bei Zimmertemperatur durch eine Düse, wobei der Querschnitt verkleinert wird, so entstehen bei diesem Vorgang in dem Draht viele innere Störungen, d.h. Bereiche, in denen der periodische Aufbau des Metallgitters stark gestört ist. Solche Bereiche sind z.B. die Korngrenzen, also die Übergangsbereiche zwischen einzelnen Kristallkörnern. Erwärmt man dann das Metall, so können diese fehlgeordneten Bereiche allmählich „ausheilen", d.h. mehr und mehr in geordnete Bereiche übergehen.

Wirken nun die fehlgeordneten Bereiche als Haftstellen für die Flußschläuche, so sollte ein plastisch verformter Supraleiter 2. Art unmittelbar nach der Verformung einen besonders hohen kritischen Strom haben. Beim Erwärmen müßte mit der allmählichen Beseitigung der fehlgeordneten Bereiche auch der kritische Strom abnehmen.

Die Abb. 100 zeigt diesen Effekt sehr deutlich [106]. Hier ist der kritische Strom für eine $Nb_{55}Ta_{45}$-Legierung als Funktion eines äußeren Magnetfeldes senkrecht zum Strom für

verschiedene Störgrade dargestellt. Unmittelbar nach dem mechanischen Ziehvorgang, also in einem Zustand mit sehr vielen Störungen, ist der kritische Strom in der Shubnikov-Phase groß[1]. Mit dem Abbau der Störungen durch Tempern verschwinden die Haftstellen für die Flußschläuche mehr und mehr. Der kritische Strom nimmt wie erwartet stark ab. In Abb. 94 sind entsprechende Magnetisierungskurven für die gleiche Legierung dargestellt. Dort führen die Haftstellen zu starken Irreversibilitäten der Magnetisierungskurve.

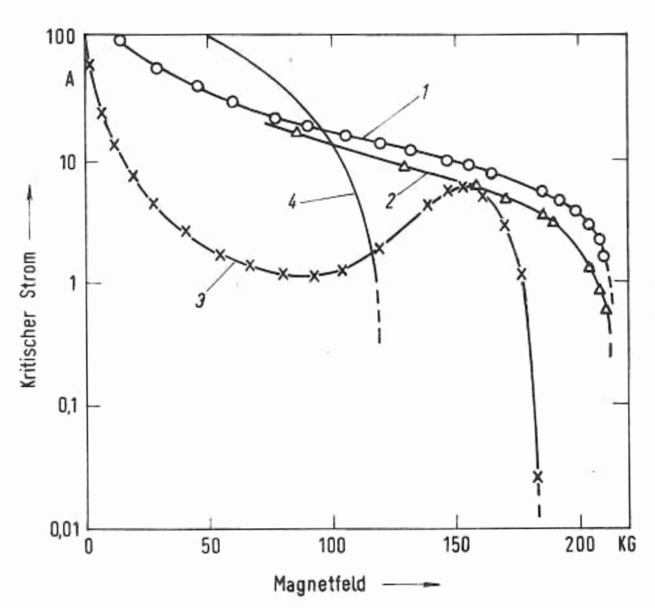



Abb. 101. Kritische Ströme von Hochfeldsupraleitern. Meßtemperatur: 4,2 K, *1:* $V_3Si$; *2:* $Nb_3Sn$; *3:* $V_3Ga$; Drahtstärke dieser Proben einheitlich 0,5 mm. Die Verbindung liegt nur in einer Oberflächenschicht vor, die durch Diffusion der 2. Komponenten in das Grundmaterial Nb bzw. V entstanden ist. *4:* Nb-Ti, Drahtstärke 0,15 mm (nach [91, 109]).

Die kritischen Stromwerte einiger technisch bedeutsamer Hochfeldsupraleiter sind in Abb. 101 wiedergegeben [91, 109]. Da der kritische Strom wegen der vorher besprochenen Abhängigkeit vom Störgrad sehr stark durch die Vorgeschichte des Materials beeinflußt wird, können die Daten der Abb. 101 nur als Richtwerte aufgefaßt werden. Die Beispiele sind willkürlich aus einer größeren Zahl von Daten ausgewählt. Sie zeigen aber, daß man durch geeignet präparierte Supraleiter 3. Art bei einer Drahtstärke von nur 0,5 mm und bei Außenfeldern von über 100 kG noch dissipationsfreie Supraströme von mehr als 10 A bis hinauf zu 100 A fließen lassen kann. Leiter mit vielen dünnen Drähten, sog. multicore wires, können noch höhere Ströme tragen. Solche Supraleiter sind natürlich von großer Bedeutung für den Bau supraleitender Magnete (vgl. Abschn. 9.1).

In Abb. 101 ist auch eine Kurve ($V_3Ga$) wiedergegeben, die ein Maximum des kritischen Stromes in der Nähe von $B_{c2}$, den sog. „peak effect“, zeigt. Offenbar können mit wachsendem Außenfeld Bedingungen entstehen, die zu einer effektiveren Wirkung der Haftstellen führen. Für diesen peak effect sind einige Modellvorstellungen entwickelt worden, die deshalb hier kurz diskutiert werden sollen, weil dabei die Vorstellungen über den Supraleiter 3. Art in der Shubnikov-Phase vertieft werden können.

---

1 Der steile Abfall des kritischen Stromes bei sehr kleinen Magnetfeldern erfolgt in der Meissner-Phase, in der sich der Supraleiter für Felder $B_a < B_{c1}$ befindet (vergl. Abb.87b).

In der Shubnikov-Phase des Supraleiters 3. Art können wir kein so regelmäßiges Gitter der Flußschläuche erwarten wie im idealen Supraleiter 2. Art. Vielmehr werden die Flußschläuche versuchen, die energetisch günstigsten Plätze einzunehmen, soweit dies bei den gegenseitigen Abstoßungskräften möglich ist. Dabei werden im allgemeinen nicht alle Flußschläuche optimal fest gebunden sein können. Wenn nun mit wachsendem Außenfeld die Flußschlauchdichte zunimmt, so kann ein Feldbereich auftreten, in dem das Flußschlauchgitter besonders gut auf die vorhandene Haftzentrenanordnung paßt [110]. In diesem Zustand wird der kritische Strom besonders hoch sein. Daß der peak effect, der – das sei nochmals betont – keineswegs für alle Proben beobachtet wird, stets in der Nähe von $B_{c2}$ auftritt, könnte in einer Aufweichung (Abnahme der abstoßenden Kräfte) des Flußschlauchgitters begründet sein.

Eine andere wesentlich trivialere Erklärung geht davon aus, daß in sehr inhomogenen Supraleitern in der Nähe von $B_{c2}$ bereits normalleitende Bereiche auftreten, die dann als zusätzliche Haftzentren wirksam werden (vgl. Abschn. 7.3) und damit zu einer Erhöhung des kritischen Stromes führen.

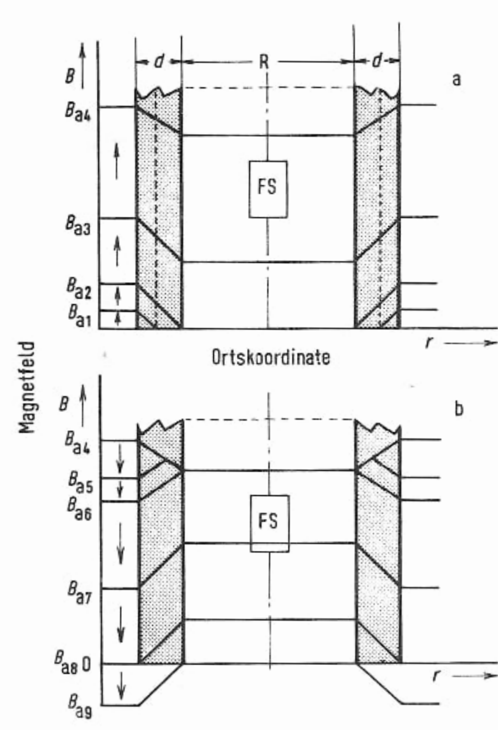



Abb. 102. Magnetfeldverlauf im Hohlzylinder für einen Supraleiter 3. Art.
Zur Erläuterung des Beanschen Modells [111]. Für $B_{a4}$ ist die Abnahme von $j_c$ mit wachsendem $B$ durch einen flacheren Feldverlauf angedeutet [112].
FS = Feldsonde.

Zum Schluß dieser Betrachtungen des kritischen Stromes von Supraleitern 3. Art wollen wir noch ein Modell betrachten, das von C.P. Bean [111] für eine näherungsweise quantitative Beschreibung des strombelasteten Supraleiters 3. Art im Magnetfeld vorgeschlagen worden ist. Dieses Modell ist auch die Grundlage für eine quantitative Bestimmung des kritischen Stromes aus Magnetisierungskurven. Da bei Substanzen wie $Nb_3Sn$ die direkten Stromzuführungen für Ströme um 100 A eine gewisse Schwierigkeit darstellen, ist

es gut, ein elektrodenloses Meßverfahren für den kritischen Strom zu haben. Von entscheidender Bedeutung wird dieses Verfahren beim Studium von gesintertem Material, das meist nicht in Draht- oder Blechform vorliegt und deshalb mit den üblichen Methoden nicht untersucht werden kann.

Wir betrachten eine einfache Geometrie, nämlich einen langen Hohlzylinder in einem achsenparallelen Magnetfeld $B_a$ (Abb. 102). Beim Anlegen des Feldes $B_a$ wird in dem supraleitenden Zylinder auf der Außenseite ein Ringstrom angeworfen, der das Zylinderinnere abschirmt. Solange der Supraleiter 3. Art in der Meissner-Phase ist, fließt der Abschirmstrom nur innerhalb der Eindringtiefe unter der äußeren Mantelfläche des Probenzylinders. Überschreitet $B_a$ den Wert $B_{c1}$, den wir hier sehr klein annehmen können, so muß der Supraleiter magnetischen Fluß in Form von Flußschläuchen eindringen lassen. Dabei werden die Haftstellen im Supraleiter 3. Art sehr wichtig für das gesamte Verhalten. Die Flußschläuche verteilen sich nämlich nicht über das ganze Volumen, sie werden vielmehr zunächst von den Haftzentren unter der Oberfläche eingefangen. Hier macht das Beansche Modell nun die einfache Annahme, daß der Bereich des Supraleiters, in den Flußschläuche eingedrungen sind, einen kritischen Belastungsstrom mit der homogenen kritischen Stromdichte $j_c$ trägt. Die Stromdichte ist dabei in der einfachsten Näherung als konstant, d.h. unabhängig vom Magnetfeld im Supraleiter angenommen. Diesen Zustand mit kritischer Stromdichte nennt man den „kritischen Zustand".

Bei einer weiteren Steigerung von $B_a$ über den Wert $B_{c1}$ wird eine immer dickere Schicht unter der Zylinderoberfläche mit Flußschläuchen angefüllt. Der gesamte Abschirmstrom wächst proportional zur Dicke dieser Schicht, die ja nach unserer Grundannahme mit konstanter Stromdichte $j_c$ belastet ist. Der kritische Zustand wächst in den Supraleiter hinein. Der Abschirmstrom bedingt auch, daß das Magnetfeld im Supraleiter zur Achse hin abnimmt. Wenn der Radius $R$ groß ist gegen die Dicke $d$ der Zylinderwand, dürfen wir diese in guter Näherung als ebene Schicht behandeln. Das Magnetfeld nimmt dann zur Achse hin linear ab[1]. In Abb. 102a ist dieser Feldverlauf für verschiedene Außenfelder dargestellt. Für $B_{a1}$ ist nur ein Teil des Mantels mit Flußschläuchen angefüllt (gestrichelte Linien, Bild a). Bei $B_{a2}$ hat der Abschirmstrom den maximalen Wert angenommen, weil jetzt die gesamte Zylinderwand homogen von der Stromdichte $j_c$ durchflossen wird. Noch ist aber das Feld $B_i$ im Inneren des Zylinders null. Erst bei einer weiteren Steigerung von $B_a$ tritt auch im Inneren ein Magnetfeld auf. Dieses Feld $B_i$ sollte nun in unserem einfachen Modell gleich $B_a - B_{a2}$ (für $B_a > B_{a2}$) sein.

Für große Felder kann natürlich unsere Annahme $j_c$ = const nicht mehr gelten, da $j_c$ gegen null gehen muß, wenn $B_a$ gegen $B_{c2}$ geht. Wir müssen also unser Modell dadurch verbessern, daß wir eine Abnahme von $j_c$ mit wachsendem $B_a$ verlangen. Dann wird aber mit wachsendem Feld $B_a$ die Differenz $B_a - B_i$ allmählich gegen null gehen. In den Abb. 100 und 101 ist diese Abnahme von $I_c$ angedeutet.

In Abb.103 ist das Feld $B_i$ im Zylinderinneren gegen das äußere Feld $B_a$ für eine $V_3(Ga_{0,54}Al_{0,45})$ – Probe (Hochfeldsupraleiter) aufgetragen. Bis zum Wert $B_{a2}$ ist $B_i$ gleich 0

1 Im Supraleiter haben wir wegen der Flußschlauchstruktur eine örtliche Variation des Magnetfeldes. Bei der Diskussion des Modells ist mit dem Feld im Supraleiter das mittlere Magnetfeld gemeint. Wenn dieses mittlere Feld abnimmt, so heißt das, daß die Flußschlauchdichte abnimmt.

Dann würde für $j_c$ = const stets $B_i' = B_a - B_{a2}$ gelten (gestrichelte Kurve). Da aber $j_c$ mit wachsendem Feld abnimmt, nähert sich die Kurve $B_i(B_a)$ immer mehr der Geraden $B_i = B_a$. Aus dem Verlauf von $B_i(B_a)$ kann man im Rahmen des hier skizzierten Modells, also unter der Annahme der Existenz eines kritischen Zustandes, die kritische Stromdichte des untersuchten Materials bestimmen. Diese elegante Methode wird beim Studium neuer Hochfeldsupraleiter häufig verwendet.

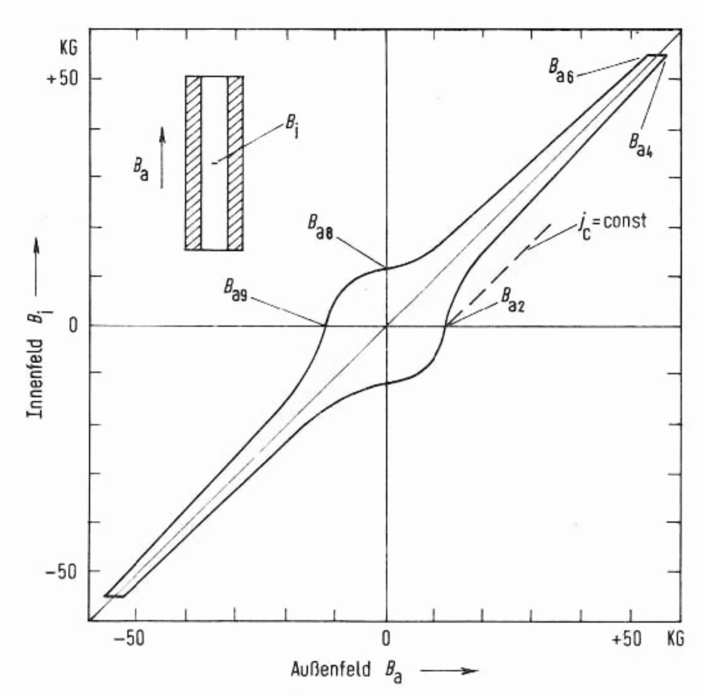



Abb. 103. Magnetische Abschirmung eines Hohlzylinders aus $V_3(Ga_{0,54}Al_{0,46})$. Registrierung des Innenfeldes $B_i$ als Funktion des Außenfeldes $B_a$. Meßtemperatur: 4,2 K, Übergangstemperatur: 12,2 K (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. H. Voigt, Forschungslab. d. Fa. Siemens, Erlangen).

Wir wollen hier noch den Fall betrachten, daß wir etwa von $B_{a4}$ aus das Außenfeld erniedrigen. Dann wird dabei durch die nun negative Feldänderung ($\Delta B < 0$) ein Induktionsvorgang auftreten, der den bestehenden Abschirmstrom an der Außenseite des Zylinders abbremst und einen kritischen Strom in umgekehrter Richtung anwirft. In Abb. 102b ist der Verlauf des Magnetfeldes für einige aufeinander folgende Werte $B_{a5}$ bis $B_{a7}$ dargestellt. Wir haben wieder im ganzen Zylinder den kritischen Zustand, wobei aber jetzt die Flußschlauchdichte vom Rand her zunimmt. Man könnte etwas bildlich sagen, daß die Flußschläuche nun aus der Zylinderwand herauslaufen.

Bis zum Wert $B_{a6}$ bleibt das $B_i$ konstant. Danach nimmt $B_i$ ab. Für $B_a = 0$ haben wir einen bestimmten Magnetfluß und damit ein Feld $B_i$ eingefroren. In Abb. 103 sind die entsprechenden Punkte eingezeichnet.

Lassen wir nun das Außenfeld in der umgekehrten Richtung anwachsen, so müssen wir bei $-B_{a9} = B_{a2}$ gerade das Feld $B_i = 0$ erhalten. Das wird aus Abb. 102b unmittelbar

ersichtlich. In Abb. 103 ist die zugehörige Variation von $B_i$ zusammen mit der gesamten Hystereseschleife, die in einem solchen Experiment durchlaufen werden kann, dargestellt. Für viele Supraleiter 3. Art entspricht diese Abhängigkeit recht gut der Annahme [112]:

$$j_c = \frac{\alpha_c}{B + B_0} \tag{7–4}$$

wobei die Konstanten $\alpha_c$ und $B_0$ für das betreffende Material charakteristisch sind.

Durch ein systematisches Studium der Supraleiter 3. Art ist es empirisch gelungen, einige recht brauchbare Materialien zu entwickeln. Für ein wirklich grundsätzliches Verständnis der hier auftretenden Phänomene fehlen uns zur Zeit noch viele Einsichten in quantitative Zusammenhänge.

### 7.3. Haftzentren für Flußschläuche

In Abschn. 7.1 und 7.2 haben wir den Einfluß von Haftzentren auf die Magnetisierungskurve und den kritischen Strom von Supraleitern 3. Art. behandelt. Dabei waren keine Aussagen über die physikalische Natur der Haftzentren nötig. In diesem Abschnitt sollen nun einige Möglichkeiten für das Zustandekommen von Haftkräften etwas ausführlicher diskutiert werden.

Am Beispiel einer Blei-Wismut-Legierung (Abb. 95) haben wir gesehen, daß offenbar normalleitende Ausscheidungen als Haftzentren wirken können. Ebenso können Fehler im kristallinen Aufbau dazu führen, daß die Flußschläuche an bevorzugten Stellen festgehalten werden (Abb. 94 und Abb. 100). Wie kann man nun die Wirkung dieser Haftzentren verstehen?

Am einfachsten ist ein qualitatives Verständnis über eine Energiebetrachtung zu erhalten. Die Bildung eines Flußschlauches erfordert eine bestimmte Energie. Diese Energie wird etwa in den Ringströmen sichtbar (Abb. 80 und Abb. 82), die um den Kern jedes Flußschlauches fließen müssen. Es wird hier unmittelbar klar, daß einem Flußschlauch unter gegebenen Bedingungen eine bestimmte Energie pro Länge zuzuordnen ist, d.h. je länger der Flußschlauch ist, umso größer ist auch die Energie, die aufgebracht werden muß, um ihn zu erzeugen.

Eine Abschätzung für diese Energie pro Länge, wir nennen sie $\epsilon^*$, erhält man über das untere kritische Feld $B_{c1}$. Bei diesem Feld dringt in einen Supraleiter 2.Art magnetischer Fluß ein (s. Abschn.5.2.1). Der dabei auftretende Gewinn an Verdrängungsenergie reicht aus, um die Flußschläuche im Inneren zu erzeugen. Betrachten wir der Einfachheit halber wieder einen „langen" Zylinder im achsenparallelen Feld, d.h. eine Geometrie, für die der Entmagnetisierungsfaktor gleich null ist. Wir erzeugen bei $B_{c1}$ durch das Eindringen des magnetischen Flusses $n$ Flußschläuche pro Fläche. Jeder Flußschlauch trage gerade ein Flußquant $\Phi_0$. Dann benötigen wir dazu die Energie:

$$\Delta E_F = n \cdot \epsilon^* \cdot L \cdot F \tag{7–5}$$

n = Anzahl der Flußschläuche pro Fläche, $\epsilon^*$ = Energie des Flußschlauches pro Länge, $L$ = Probenlänge, $F$ = Probenquerschnitt.

Der Gewinn an magnetischer Verdrängungsenergie beträgt:

$$\Delta E_M = \frac{1}{\mu_0} B_{c1} \cdot \Delta M \cdot V . \tag{7–6}$$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am, $\Delta M$ = Änderung der Magnetisierung der Probe, $V$ = Probenvolumen, $V = L \cdot F$

$\Delta M$ können wir ausdrücken durch die eingedrungenen Flußquanten. Es ist:

$$\Delta M = \mathrm{n} \cdot \Phi_0 \tag{7–7}$$

Damit erhalten wir für den Gewinn an Verdrängungsenergie:

$$\Delta E_M = \frac{1}{\mu_0} B_{c1} \cdot \mathrm{n} \cdot \Phi_0 \cdot L \cdot F \tag{7–8}$$

Setzen wir nun die beiden Energieänderungen gleich, gemäß der Definition von $B_{c1}$, so erhalten wir aus $\Delta E_F = \Delta E_M$

$$\mathrm{n} \cdot \epsilon^* \cdot L \cdot F = \frac{1}{\mu_0} \cdot B_{c1} \cdot \mathrm{n} \cdot \Phi_0 \cdot L \cdot F \tag{7–9}$$

und damit[1)]

$$\epsilon^* = \frac{1}{\mu_0} \cdot B_{c1} \cdot \Phi_0 \tag{7–10}$$

Die Haftwirkung von normalleitenden Ausscheidungen ist nun mit der Kenntnis der Flußschlauchenergie $\epsilon^*$ leicht verständlich. Kann ein Flußschlauch durch eine normalleitende Ausscheidung gehen, so reduziert das seine Länge in der supraleitenden Phase und damit seine Energie. In Abb.104 ist dies schematisch dargestellt. Der schraffierte Bereich stellt eine normalleitende Ausscheidung dar. Ein Flußschlauch in Position a hat gegenüber einem in Position b eine um den Betrag $\epsilon^* \cdot l$ kleinere Energie. D.h. aber, man muß einem Flußschlauch diese Energie $\epsilon^* \cdot l$ zuführen, um ihn von a nach b zu bewegen. Es muß auf dem Weg von a nach b eine Kraft wirken, um diese Lageänderung zu bewirken.

---

[1] Die Energie pro Länge $\epsilon^*$ kann auch durch eine Integration über die Ringströme erfolgen (siehe z.B. P.G. DeGennes, Kap.3 Seite 57 u.f.). Man erhält dann einen Ausdruck:

$$\epsilon^* = \frac{1}{\mu_0} (\Phi_0/\lambda)^2 \ln \lambda/\xi$$

$\lambda$ = Eindringtiefe (s. Abschn.5.1.2), $\xi$ = Kohärenzlänge (s. Abschn.5.1.5)

Hier wird deutlich, daß die Energie $\epsilon^*$ quadratisch mit dem magnetischen Fluß in einem Schlauch steigt. Flußschläuche mit mehr als einem Flußquant sind deshalb energetisch ungünstig und können im Supraleiter 2. bzw. 3.Art nur entstehen, wenn andere Bedingungen, z.B. Inhomogenitäten im Material dies begünstigen.

Wenn viele derartige Haftzentren vorhanden sind, so werden die Flußschläuche die energetisch günstigsten Plätze einzunehmen versuchen. Dabei werden sie auch, wie in Abb.105 dargestellt, Verbiegungen erfahren, sofern nur die Gesamtenergie den günstigsten Wert hat. Die Verlängerung durch die Verbiegung muß durch die damit erreichte Verkürzung in den normalleitenden Bereichen überkompensiert werden. Bei einem Gitter von Flußschläuchen, wie es in der Shubnikov-Phase vorliegt, ist für die Gesamtbilanz auch zu berücksichtigen, daß zwischen den Flußlinien abstoßende Kräfte wirken.

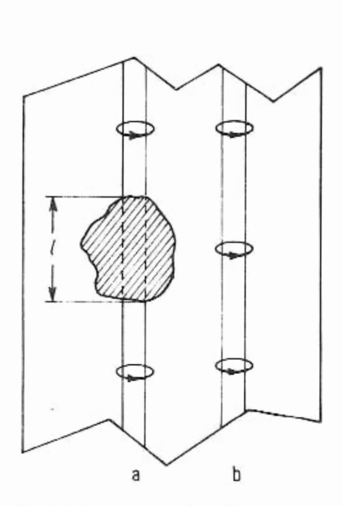



Abb. 104. Zur Haftwirkung normalleitender Ausscheidungen. In Position a hat der Flußschlauch seine effektive Länge gegenüber Position b verkürzt, da im normalleitenden Bereich keine Ringströme vorliegen.

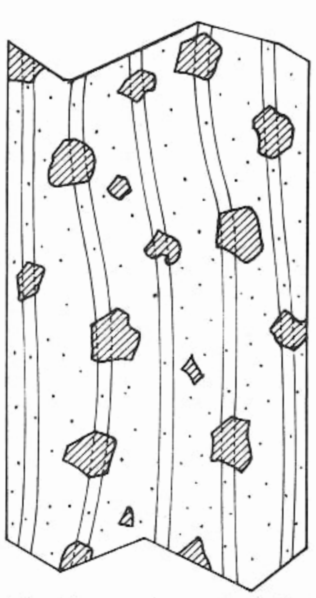


Abb. 105. Anordnung der Flußschläuche in einem Supraleiter 3. Art.
Die schraffierten Bereiche sind Haftzentren. Die Punkte stellen atomare Störungen dar. Sie haben keine Haftwirkung, da der Flußschlauch durch seine Ausdehnung über viele Punktdefekte mittelt.

Im Prinzip können auch die anderen Haftzentren, etwa die Gitterstörungen, in gleicher Weise verstanden werden. Da im Inneren eines Flußschlauches die Dichte der Cooper-Paare gegenüber der reinen supraleitenden Phase reduziert ist und damit ein Zustand vorliegt, der der Normalleitung näherkommt, wird jede Inhomogenität des Materials, die weniger günstig für die Supraleitung ist – der völlig normalleitende Bereich stellt einen Grenzfall dar –, als Haftstelle wirken. Wenn z.B. Ausscheidungen zwar selbst noch supraleitend werden, aber eine tiefere Übergangstemperatur haben, so wirken sie im allgemeinen als Haftzentren.

Wenn die Supraleitung in einem bestimmten Material mit einer Aufweitung des Gitters verknüpft ist (s. Abschn.4.3), so werden Bereiche mit kontrahiertem Gitter für die Supraleitung ungünstiger sein und damit als Haftzentrum wirken. In Korngrenzen und Versetzungsanordnungen, wie sie bei der plastischen Verformung erzeugt werden, kann dies der Fall sein.

Da ein Flußschlauch einen Durchmesser von der Größenordnung der Kohärenzlänge $\xi_{GL}$ hat, können atomare Fehler selbst nicht wirksame Haftzentren sein. Jeder Flußschlauch überdeckt soviele atomare Fehler, daß bei homogener Verteilung dieser Fehler keine spezielle Position im Material ausgezeichnet wäre. Nur wenn die Dichte der Punktdefekte schwankt, d.h. in größeren Bereichen verschieden ist, können Haftwirkungen auftreten.

Zum Schluß dieser kurzen Ausführungen über die Haftzentren soll noch ein Problem behandelt werden, das im Zusammenhang mit den *U-I*-Charakteristiken (Abb.98) auftritt. Das Experiment zeigt uns, daß beim Einbau von Haftzentren die Charakteristik um einen Wert $I_c$ zu größeren Strömen parallel verschoben wird. Das bedeutet aber, daß in einem Supraleiter 3.Art mit wachsendem $I_c$ auch die in Wärme umgewandelte elektrische Leistung $L_{el} = U \cdot I$ anwächst, oder anders ausgedrückt, daß ein dissipativer Effekt vorliegen muß, der mit steigender Haftkraft stärker wird.

Zum Verständnis dieses Befundes verwenden wir eine etwas abstraktere Darstellung der Haftwirkung. Das Haftzentrum entspricht einer Potentialmulde. Der Flußschlauch liegt in seiner günstigsten Position, ganz ähnlich wie eine Kugel an der tiefsten Stelle einer Schale, die in diesem Fall die Potentialmulde ergibt. Verrückt man die Kugel von dieser Stelle, so ist dafür eine Kraft nötig, um den Zuwachs an potentieller Energie aufzubringen. Ein Losreißen von der günstigen Position erfordert das Aufbringen der Energie, die nötig ist, um die Kugel aus der Mulde heraus zu heben. In Abb.106a ist dies dargestellt.

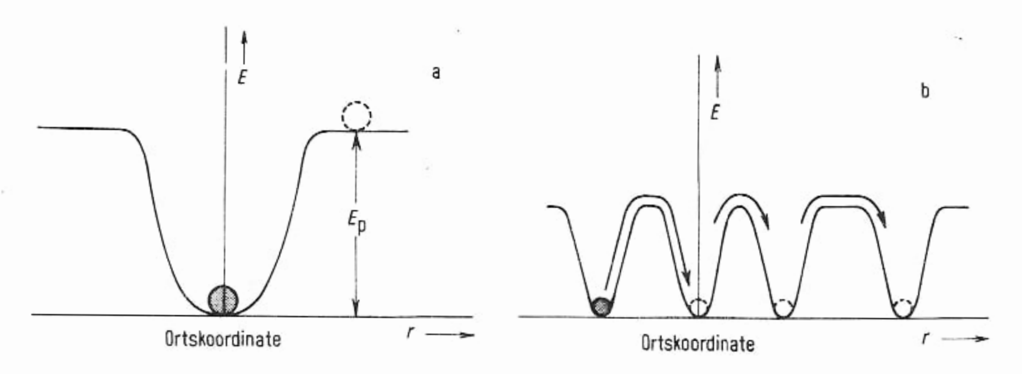



Abb. 106. Potentialdarstellung eines Haftzentrums. $E_p$ = Tiefe der Potentialmulde (Bindungsenergie). Die Pfeile in Abb. 106b sollen die Bewegung eines Flußschlauches durch die Potentialmulden andeuten.

Für einen Flußschlauch gibt es nun viele Potentialmulden, für die wir der Einfachheit halber annehmen, daß sie alle die gleiche Haftwirkung haben. In Abb.106b ist dies durch eine Reihe gleichtiefer Potentialmulden dargestellt. Wird der Flußschlauch nun unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft, die durch einen Transportstrom verursacht wird, durch das Material bewegt, so bedeutet das in unserer Darstellung, daß die Potentialmulden durchlaufen werden. Dabei ist die Haftkraft zu überwinden, wenn der Flußschlauch aus der Mulde gehoben wird. Er fällt aber anschließend in die nächste Mulde. Dabei könnte er im Prinzip die gleiche Energie zurückerhalten, die beim Herausheben erforderlich war.

Wäre dies der Fall, so würde das Durchlaufen der Potentialmulden keine Dissipation von Energie mit sich bringen. Insbesondere sollte die Energiedissipation von der Tiefe der Potentialmulde unabhängig sein.

Die experimentellen Ergebnisse zwingen uns einen dissipativen Prozeß hinzuzunehmen, der mit den Haftzentren, speziell ihrer Tiefe, verknüpft ist. Ein solcher Prozeß ist leicht verständlich und wurde auch schon von einzelnen Autoren angegeben [113]. Wenn ein Flußschlauch in eine Potentialmulde zurückfällt,so muß das in einer Weise geschehen, bei der ein Teil der Energie in Wärme umgewandelt wird. Man könnte sich etwa vorstellen, daß der Flußschlauch in der Mulde etwas schwingt und dabei Bewegungsenergie in Wärme umsetzt. Auch schon eine verschiedene Geschwindigkeit beim Heraus- und Hineinlaufen aus bzw. in die Potentialmulde führt zu einer Energiedissipation, da die dissipativen Effekte von der Geschwindigkeit abhängen. Auch die Abhängigkeit von der Potentialtiefe wird nun verständlich. Je tiefer die Mulde ist, umso größer wird die Schwankung der Geschwindigkeit beim Durchlaufen der Mulde sein. Erst die Betrachtung solcher Prozesse kann ein volles Verständnis der *U-I*-Charakteristiken für den flow-resistance geben.

Die Darstellung der Haftzentren als Potentialmulden für Flußschläuche gibt uns auch die Möglichkeit, in sehr anschaulicher Weise den Vorgang des „Flußkriechens" zu beschreiben. Beim Flußkriechen handelt es sich um eine thermisch aktivierte Wanderung der Flußschläuche. Für einen Transportstrom $I$, der kleiner ist als $I_c$, können die Flußschläuche durch die Lorentz-Kraft allein nicht von den Haftzentren losgerissen werden. Die Lorentz-Kraft reicht nicht aus, um die Bindungsenergie $E_P$ (Abb.106) aufzubringen. Bei endlicher Temperatur $T$ des Supraleiters werden jedoch die thermischen Schwankungen mit einer Wahrscheinlichkeit $w = e^{-\Delta E/k_B T}$ die Energiedifferenz $\Delta E$ zur Verfügung stellen können[1]. Dies bedeutet, daß im Supraleiter 3. Art bei endlicher Temperatur prinzipiell immer eine Flußschlauchbewegung auftritt, auch wenn die Lorentz-Kraft kleiner ist als die Haftkraft.

Für die Messung des Feldes $B_i$ im Inneren eines Hohlzylinders (Abb.102) erhalten wir damit auch bei konstantem Außenfeld $B_a$ eine Änderung von $B_i$, weil thermisch aktivierte Flußschlauchbewegungen auftreten, die $B_i$ in Richtung auf $B_a$ ändern. Sehr exakte Messungen dieser Änderungen von $B_i$ haben den Mechanismus des Flußkriechens bestätigt [114].

Damit wird natürlich die Definition einer kritischen Stromdichte im kritischen Zustand (s. Abschn.7.2) ein quantitatives Problem. Wir müssen den kritischen Strom grundsätzlich durch die Forderung festlegen, daß in einer vorgegebenen Meßzeit (z.B. einigen Tagen) keine Änderung von $B_i$ auftritt, die größer ist als eine vorgegebene Schranke. Wir haben hier ein erstes Beispiel dafür, daß die thermodynamischen Schwankungen für die Festlegung von charakteristischen Größen der Supraleitung bedeutsam sind.

---

1 Dabei können die thermodynamischen Schwankungen sowohl die Potentialmulde verkleinern, als auch dem Flußschlauch die fehlende Energie zuführen.

## Kapitel 8. Weitere Eigenschaften von Supraleitern

### 8.1. Schwankungserscheinungen

In Kap.2. haben wir die Existenz von Cooper-Paaren als das entscheidende Kennzeichen des supraleitenden Zustandes kennengelernt. Unterhalb von $T_c$ haben wir eine endliche Konzentration solcher Cooper-Paare. Mit Annäherung an $T_c$ geht diese Gleichgewichtskonzentration gegen null. Oberhalb von $T_c$ existieren im thermodynamischen Gleichgewicht keine Cooper-Paare.

Nun wissen wir aber aus zahlreichen Erfahrungen, daß jedes physikalische System bei endlicher Temperatur Schwankungen unterliegt, die das System aus dem Gleichgewichtszustand herausführen. Der Nichtgleichgewichtszustand, der durch eine solche statistische Schwankung aufgetreten ist, kann aber nicht bestehen bleiben. Es setzen Prozesse ein, die das System wieder zum Gleichgewichtszustand zurückführen. So entstehen ständige Schwankungen um den Gleichgewichtszustand.

Ein einfaches Beispiel soll diese allgemeine Aussage erläutern. Betrachten wir ein Gas, das in einem Behälter eingeschlossen ist. Wir wissen, daß zu einer bestimmten Gasmenge $M^*$, einem vorgegebenem Volumen $V$ und einer festen Temperatur $T$[1] ein bestimmter Gleichgewichtsdruck $P$ gehört. Für ein ideales Gas ist dieser Druck $P$ durch die Zustandsgleichung $P = \frac{M^* \cdot R \cdot T}{V}$ ($R$ = Gaskonstante, Zahlenwert 8,3 $\frac{\mathrm{N \cdot m}}{\mathrm{grd \cdot mol}}$ ) gegeben. Messen wir nun an irgendeiner kleinen Teilfläche der Gefäßwand den Druck genügend empfindlich, so werden wir feststellen, daß der Druck um den Gleichgewichtswert $P$ statistisch schwankt. Diese Schwankung ist unmittelbar einsichtig aus der Vorstellung, daß die Gasatome völlig ungeordnete Bewegungen durchführen. Bei diesen rein statistischen Bewegungen können auf das betrachtete Flächenelement zu einer Meßzeit $t_1$ etwas mehr Atome mit größerer mittlerer Geschwindigkeit auftreffen als zu einer anderen Meßzeit $t_2$. Der Druck schwankt. Die Zustandsgleichung gibt nur den Mittelwert an, um den diese Schwankung erfolgt[2].

In diesem Beispiel ist das Zustandekommen der Schwankung besonders leicht verständlich. Wenn wir nun bedenken, daß bei endlicher Temperatur in jedem System grundsätzlich eine statistisch ungeordnete Bewegung der Bausteine vorliegt, so wird der allgemeine Charakter solcher Schwankungen sofort deutlich.

Für einen Supraleiter bedeutet die Existenz der thermodynamischen Schwankungen nun folgendes: Auch oberhalb von $T_c$, also im normalleitenden Zustand kann eine Abweichung vom Gleichgewicht dazu führen, daß in bestimmten Bereichen der supraleitende Zustand vorübergehend eintritt, d.h. daß Cooper-Paare entstehen. Natürlich ist diese Abweichung vom Gleichgewicht nicht stabil. Sie wird vielmehr mehr oder weniger rasch verschwinden.

---

1 Gleichbedeutend mit der Vorgabe einer festen Temperatur ist hier die Forderung einer festen Gesamtenergie. Bei der Beschreibung thermodynamischer Vorgänge ist es entscheidend wichtig, die Größen zu kennen, die bei dem betreffenden Vorgang konstant gehalten werden.

2 Dieser Mittelwert kann im Prinzip durch genügend lange Meßzeit beliebig gut bestimmt werden.

Wir müssen also davon ausgehen, daß aufgrund der Schwankungen auch oberhalb von $T_c$ hier und da Schwärme von Cooper-Paaren statistisch auftreten und wieder verschwinden. Dies wird umso seltener geschehen, je höher die Temperatur ist, da mit steigender Temperatur der normalleitende Zustand gegenüber dem supraleitenden immer stabiler wird, und es deshalb mit steigender Temperatur immer größerer Abweichungen vom Gleichgewicht bedarf, um den supraleitenden Zustand entstehen zu lassen.

Wenn wir nun weiter in Betracht ziehen, daß die Schwärme der Cooper-Paare ohne dissipative Prozesse durch den Supraleiter laufen können, so wird sofort klar, daß durch die Schwankungen bereits oberhalb von $T_c$ im normalleitenden Zustand eine zusätzliche Leitfähigkeit durch die statistisch auftretenden Cooper-Paarschwärme erzeugt wird, die mit Annäherung an $T_c$ stark ansteigen muß.

Wir erwarten also aus unseren Vorstellungen über den supraleitenden Zustand unter Hinzunahme der thermodynamischen Schwankungen, daß schon oberhalb von $T_c$ die Supraleitung durch eine zusätzliche Widerstandsabnahme (Leitfähigkeitszunahme) spürbar wird.

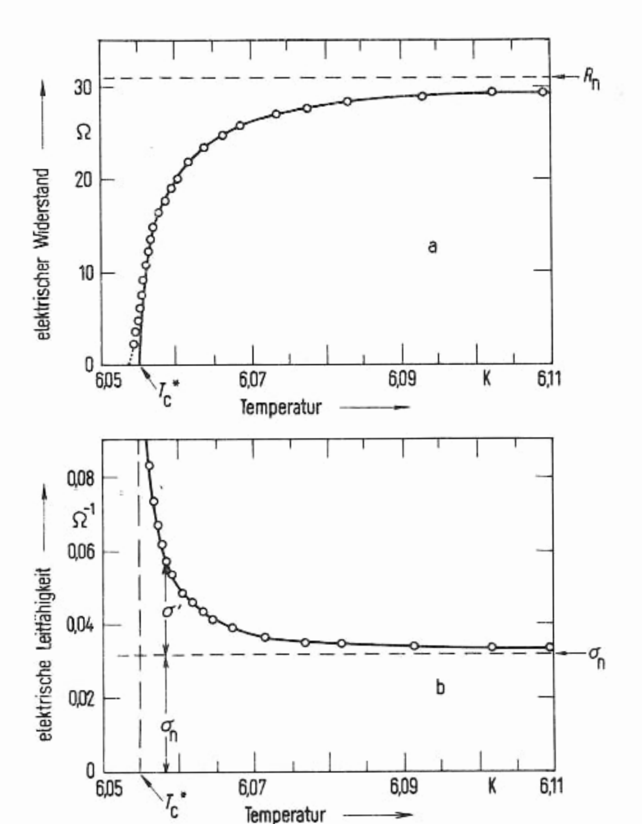



Abb. 107. Übergangskurve eines amorphen Wismutfilms.
*a)* Widerstand, *b)* Leitfähigkeit, Dicke: 400 Å. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den Gleichungen (8–1) und (8–2) (nach [115]).

Dieser Einfluß der Schwankungserscheinungen konnte für eine Reihe von Supraleitern eindeutig nachgewiesen werden. Die Abb. 107a zeigt die Übergangskurve eines Wismutfilmes (s. Abschn. 8.2) in der Nähe der Übergangstemperatur $T_c$ [115]. Es ist deutlich zu

sehen, daß der volle Normalwiderstand erst bei Temperaturen beträchtlich oberhalb von $T_c$ erreicht wird. In Abb. 107b ist anstelle des Widerstandes die Leitfähigkeit aufgetragen. Hier wird die Zusatzleitfähigkeit $\sigma'$ der statistisch entstehenden und wieder verdampfenden Cooper-Paarschwärme besonders klar sichtbar.

Empfindliche Widerstandsmessungen zeigen, daß dieser Einfluß der Schwankungen bis zu recht hohen Temperaturen spürbar ist. Die Abb. 108 zeigt dies für den Bi-Film [115], dessen Verhalten in der Nähe von $T_c$ in den Abb. 107a und b dargestellt ist. Der Leitfähigkeitsmaßstab ist hierbei um den Faktor 100 gedehnt worden. In diesem Maßstab sieht man, daß auch bei einer Temperatur von nahezu $2\,T_c$ die Leitfähigkeit $\sigma$ noch immer etwas höher ist als im Normalzustand ohne schwankungsbedingte Cooper-Paare. Die Bestimmung dieser Restleitfähigkeit $\sigma_n$, entsprechend dem Restwiderstand $R_n$, ist nicht immer einfach, da für $T > 2\,T_c$ schon die normale Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit spürbar wird. In günstigen Fällen liegt ein Temperaturbereich vor, in dem die Leitfähigkeit praktisch unabhängig von $T$ ist. Diese Leitfähigkeit entspricht dann der Restleitfähigkeit $\sigma_n$ des Normalleiters.

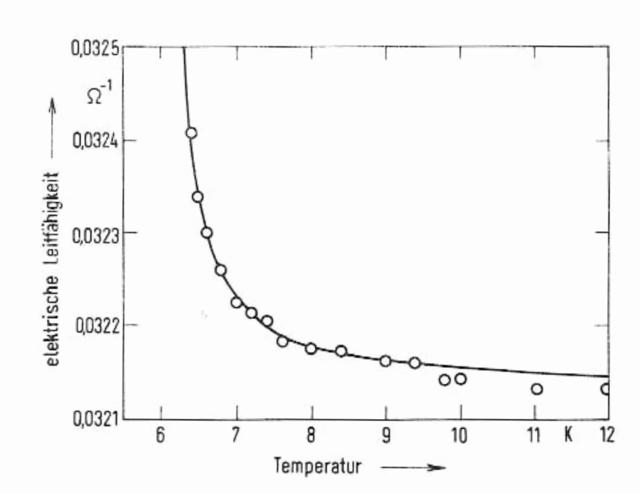



Abb. 108. Elektrische Leitfähigkeit eines amorphen Bi-Films zwischen 6 K und 12 K.
Dicke: 470 Å, Übergangstemperatur $T_c^* = 6{,}055$ K (nach [115]).

Die Zusatzleitfähigkeit, die durch die Cooper-Paare verursacht wird, kann im Rahmen der Theorie der Schwankungen mit den vorhandenen Theorien der Supraleitung berechnet werden. Für einen dünnen Film erhält man [116]:

$$\sigma'(T) = \frac{e^2}{16\hbar} \cdot \frac{T_c^*}{T - T_c^*} \cdot \frac{b}{l} \tag{8–1}$$

$e$ = Elementarladung, $\hbar$ = Plancksches Wirkungsquantum/$2\pi$, $T_c^*$ = Übergangstemperatur, die zu optimaler Anpassung von Gl. (8–1) an die Meßpunkte führt, $b$ = Breite, $l$ = Länge des Films

Als „dünn" wird ein Film in diesem Zusammenhang dann bezeichnet, wenn seine Dicke kleiner ist als die Kohärenzlänge $\xi_{GL}$ (s. Abschn. 5.1.5). Solche Proben nennt man „2-dimensional". Auf den Einfluß der Dimension kommen wir etwas später kurz zurück.

Die Zusatzleitfähigkeit $\sigma'$ muß demnach proportional zu $1/(T - T_c^*)$ sein. Diese Aussage der Theorie wird durch das Experiment gut bestätigt. Die in den Abb. 107a, b und 108 gezeigten Kurven entsprechen dieser Temperaturabhängigkeit. Darüber hinaus sollte nach Gl. (8–1) die Zusatzleitfähigkeit $\sigma'$ unabhängig von allen Materialeigenschaften sein. Auch diese Aussage der Theorie wird durch das Experiment bestätigt. In Abb. 109 sind die Ergebnisse an 7 sehr unterschiedlichen Filmen aufgetragen [115]. Die Zusatzleitfähigkeit ist dabei auf quadratische Filmgeometrie (Breite $b$ = Länge $l$) normiert. Alle Filme

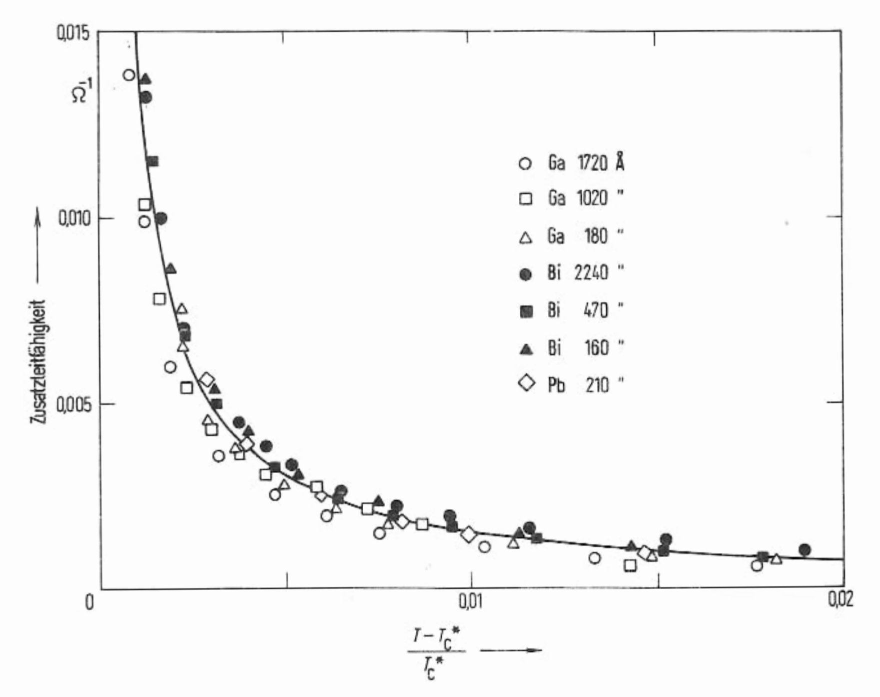



Abb. 109. Zusatzleitfähigkeit für 7 verschiedene Filme als Funktion der reduzierten Temperatur (nach [115]).

folgen der allgemeinen Gesetzmäßigkeit, die durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben wird[1]. Die Übereinstimmung umfaßt sogar die absolute Größe der Zusatzleitfähigkeit. Für quadratische Filmgeometrie wird aus Gl. (8–1)

$$\sigma' = \frac{e^2}{16\hbar} \cdot \frac{T^*}{T - T_c^*} \tag{8–2}$$

1 Auch die relativ dicken Filme von Bi (2240 Å) und Ga (1720 bzw. 1020 Å) erfüllen die Bedingung $d < \xi_{GL}$ in dem betrachteten Temperaturbereich nahe $T_c$, da $\xi_{GL}$ bei Annäherung an $T_c$ gegen unendlich geht (Tab. 8).

Die Konstante $e^2/16\,\hbar$ hat den Wert $1{,}52 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$. Die Experimente ergeben einen Wert von $1{,}51 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$. Damit ist sichergestellt, daß die experimentell beobachtete Zusatzleitfähigkeit für die hier wiedergegebenen Beispiele wirklich durch die Schwankungserscheinungen bedingt ist.

Diese sehr kritische Diskussion ist bei derartigen Experimenten deshalb erforderlich, weil auch Inhomogenitäten in der Probe, die zu Bereichen mit verschiedenen Übergangstemperaturen führen, ähnliche Übergangskurven liefern können. Wenn, wie z.B. im Falle des Zinns (s. Abschn. 8.2), die Übergangstemperatur durch den Einbau von Störungen um mehrere Grad verschoben werden kann, so ist ein Ausläufer der Übergangskurve zu höheren Temperaturen auch mit der Existenz solcher gestörter Bereiche zu erklären. Der Widerstand nimmt in diesem Fall dadurch allmählich ab, daß mehr und mehr Bereiche, entsprechend ihrer durch den Störgrad bedingten Übergangstemperatur, nacheinander supraleitend werden.

Die amorphen Filme, die von R.E. Glover für den Nachweis der Schwankungserscheinungen verwendet worden sind, haben den entscheidenden Vorteil, daß sie aufgrund ihrer extremen Unordnung hinsichtlich der Übergangstemperatur sehr homogen sind[1]. Kristalline Filme können wegen ihrer Inhomogenität, z.B. durch verschiedene Verspannungen in den einzelnen Kristalliten, sehr große Abweichungen von den für die Schwankungen gültigen Zusammenhängen zeigen.

Wir haben in Gl. (8–1) die Zusatzleitfähigkeit für 2-dimensionale Proben angegeben. Für 3- bzw. 1-dimensionale Supraleiter erhält man die folgenden Abhängigkeiten der Zusatzleitfähigkeit von der Temperatur:

3-dimensional, $l$, $b$, und $d$ alle groß gegen $\xi_{GL}$

$$\sigma' = \frac{e^2}{16\,\hbar} \cdot \frac{1}{2\xi_{Co}} \left(\frac{T_c^\star}{T - T_c^\star}\right)^{1/2} \frac{d \cdot b}{l} \tag{8–3}$$

1-dimensional, $l$ groß gegen $\xi_{GL}$, $b$ und $d$ klein gegen $\xi_{GL}$,

$$\sigma' = \frac{e^2}{16\,\hbar} \cdot \pi\,\xi_{Co} \left(\frac{T_c^\star}{T - T_c^\star}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{l} \tag{8–4}$$

$e$ = Elementarladung, $\hbar$ = Plancksche Konstante/2 $\pi$, $\xi_{Co}$ = mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paars (Tab. 8), $d$ = Dicke, $b$ = Breite und $l$ = Länge der Probe

Qualitativ ist leicht einzusehen, daß die Dimension der Probe einen Einfluß auf die Größe der Schwankung haben muß. In Abschn. 5.1.5 haben wir erörtert, daß die Cooper-Paardichte nur über Längen der Größenordnung $\xi_{GL}$ variieren kann. Steilere örtliche Variationen erfordern relativ hohe Energien und treten deshalb praktisch nicht auf. In einer Probe, die in allen drei Raumrichtungen groß ist, kann die Cooper-Paardichte in allen Richtungen

[1] Ein weiterer großer Vorteil liegt in der extrem kleinen Restleitfähigkeit dieser amorphen Filme. Da die Zusatzleitfähigkeit unabhängig vom Material ist, kann sie umso besser bestimmt werden, je kleiner die Restleitfähigkeit ist.

räumlich variieren. Alle diese möglichen Konfigurationen müssen bei der Berechnung der Zusatzleitfähigkeit berücksichtigt werden. Für eine 2-dimensionale Probe ist die Cooper-Paardichte längs der kleinen Ausdehnung örtlich immer konstant. Die Mittelung über mögliche räumliche Konfigurationen der Cooper-Paardichte in dieser Richtung entfällt. Bei der 1-dimensionalen Probe entfällt die Mittelung über beide Richtungen, in denen die Probe klein gegen $\xi_{GL}$ ist. Damit wird durch die Probengeometrie die Statistik eingeschränkt, was sich in den unterschiedlichen Formeln für die Zusatzleitfähigkeit ausdrückt.

Erfahrungsgemäß sind die Übergangskurven von 3-dimensionalen Proben, etwa von Drähten, deren Dicke sehr groß ist gegen $\xi_{GL}$, sehr scharf, d.h. die hier besprochenen Effekte können nicht beobachtet werden. Die Ursache hierfür ist nicht etwa das Fehlen der Schwankungserscheinungen, sondern vielmehr die vergleichsweise hohe Restleitfähigkeit der 3-dimensionalen Probe. Ein reiner Zinndraht von 1 mm Dicke z.B. hat eine Restleitfähigkeit, die um mindestens 8 Zehnerpotenzen größer ist als die eines amorphen Wismutfilms mit 1000 Å Dicke und 1 mm Breite bei gleicher Länge[1]. Um die Zusatzleitfähigkeit, wie sie aus Gl. (8–3) folgt, gegenüber dieser hohen Restleitfähigkeit auf einen meßbaren Anteil zu bringen, müßte man dem Faktor $T_c^\star/(T - T_c^\star)$ etwa die Größe $10^{15}$ geben. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß solche Proben äußerst scharfe Übergangskurven haben können und der Einfluß der Schwankungen auf die Leitfähigkeit nicht zu beobachten ist.

Wir haben bisher nur betrachtet, wie die Schwankungen auf die elektrische Leitfähigkeit wirken. Wenn oberhalb von $T_c$ in statistischer Weise Cooper-Paarschwärme auftreten, so muß sich das auch in anderen Eigenschaften äußern. Wir wissen, daß ein Supraleiter unterhalb von $T_c$ kleine Magnetfelder aus seinem Inneren verdrängt, d.h. zu einem idealen Diamagneten wird. Es ist zu erwarten, daß aufgrund der Schwankungen, wie bei der Leitfähigkeit, etwas von dieser Eigenschaft auch oberhalb von $T_c$ auftritt.

Die Cooper-Paarschwärme sollten dazu führen, daß das diamagnetische Verhalten des Supraleiters oberhalb von $T_c$ in charakteristischer Weise temperaturabhängig wird. Der Zusatzdiamagnetismus ist einige hunderstel Grad von $T_c$ entfernt schon sehr klein und entspricht nur der Verdrängung weniger Flußquanten. Dennoch ist es gelungen, auch diesen Effekt eindeutig auszumessen [117a], und zwar unter Verwendung eines supraleitenden Magnetfeldmessers (s. Abschn. 9.5.4).

Schließlich sollten die Schwankungen auch in der spezifischen Wärme (s. Abschn. 4.2) zu einem Anstieg von $c$ schon oberhalb von $T_c$ führen. Auch dieser Effekt konnte nachgewiesen werden [117b].

Die Ergebnisse zum Einfluß der Schwankungen bestätigen in hervorragender Weise die innere Konsistenz unserer allgemeinen Vorstellungen über den supraleitenden Zustand.

## 8.2. Der Einfluß von Gitterstörungen

Als Gitterstörungen bezeichnen wir alle Abweichungen von der strengen Periodizität des Kristallgitters, unabhängig davon, ob diese durch den Einbau von Fremdatomen oder durch reine Baufehler, d.h. Verrückungen der Atome aus ihren regulären Plätzen hervorgerufen

---

[1] Die Geometrie liefert etwa einen Faktor $10^4$ über die Dicke. Außerdem ist die spezifische Leitfähigkeit des amorphen Materials um etwa $10^4$ mal kleiner als die reiner Metalle im Bereich des Restwiderstandes.

werden. Der primäre Einfluß solcher Gitterstörungen auf das System der Leitungselektronen besteht darin, daß sie als Streuzentren wirken und so die mittlere freie Weglänge der Elektronen verkürzen. Wie wir in (Abschn. 5.2) gesehen haben, wird damit die Kohärenzlänge verkleinert, ein Supraleiter 1. Art wird durch den Einbau von Störungen zum Supraleiter 2. Art. Dieser Übergang kann erfolgen, ohne daß dabei andere charakteristische Größen, wie etwa die Übergangstemperatur oder die Differenz der freien Enthalpien, wesentlich geändert werden[1]. Im allgemeinen werden die Gitterstörungen aber alle Eigenschaften eines Supraleiters beeinflussen. Einige Effekte, die dabei auftreten, sollen in diesem Kapitel diskutiert werden.

### *8.2.1. Der Anisotropieeffekt*

Die Korrelation der Elektronen zu Cooper-Paaren erfolgt über die elastischen Schwinungen des Gitters, die Phononen. Nun kann diese Wechselwirkung in einem Kristall richtungsabhängig sein. Sehr vereinfachend kann man sagen, daß bei Vorliegen einer solchen Anisotropie bestimmte Kristallrichtungen hinsichtlich der Supraleitung „günstiger" sind als andere.

Dies zeigt sich z.B. darin, daß die Energielücke $\Delta$ in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte hat. Die Stärke dieser Anisotropie wird durch den quadratischen Mittelwert eines Parameters $\alpha$ angegeben[2]. Ein Wert $<\alpha^2> = 0{,}02$, wie er etwa für Zinn gefunden wird, bedeutet, daß die Energielücke in verschiedenen Kristallrichtungen etwa 14 % vom Mittelwert abweicht. Solche unterschiedlichen Energielücken sind z.B. durch Tunnelexperimente (s. Abschn. 3.3.3) oder Messungen der Ultraschallabsorption (s. Abschn. 3.3.2) nachgewiesen worden.

Die Übergangstemperatur $T_c$ wird ganz wesentlich von den günstigen Raumrichtungen bestimmt, da der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt, wenn die ersten Cooper-Paare im Gleichgewicht gebildet werden[3]. Bauen wir nun die Störungen in den Kristall ein, so werden die Elektronen an diesen Irregularitäten gestreut. Das bedeutet aber, daß, wie fast unmittelbar einsichtig ist, der Impuls eines Elektrons durch die Streuung nacheinander rasch in alle Raumrichtungen gelangt. Dabei wird über die für die Supraleitung verantwortliche Wechselwirkung gemittelt. Die besonders günstigen Richtungen werden nicht mehr in voller Stärke zur Wirkung kommen, weil Elektronen mit Impulsen in diesen Richtungen rasch in andere, ungünstigere gestreut werden. Dadurch ergibt sich eine Absenkung der Übergangstemperatur mit zunehmender Konzentration der Streuzentren.

Die bestehende Theorie der Supraleitung erlaubt es, diesen Einfluß der Störung auf $T_c$ zu berechnen. In Abb. 110 sind einige Ergebnisse für Zinn aufgetragen [118]. Als Streuzentren sind Fremdatome verwendet worden. Da die Fremdatome unterschiedliche Streu-

---

1 In Abschn. 5.2.1 sind wir davon ausgegangen, daß die Fläche unter der Magnetisierungskurve (Abb. 74), die ja der Umwandlungsenergie entspricht, beim Übergang in die Supraleitung 2. Art konstant bleibt.

2 Die Mittelung muß über alle Elektronen auf der Fermi-Oberfläche durchgeführt werden.

3 Die Übergangstemperatur ist eine thermodynamische Größe für das Gesamtsystem und kann daher nicht richtungsabhängig sein.

eigenschaften haben, dient als Maß für die freie Weglänge der Elektronen das sog. Restwiderstandsverhältnis $\rho^* = R_n/(R_{273} - R_n)$. In Abb. 110 ist die Übergangstemperatur über $\rho^*$ aufgetragen. Entscheidend für den Anisotropieeffekt ist die universelle, lineare Absenkung von $T_c$ bei kleinen Störkonzentrationen (Teilbild in Abb. 110), die in Übereinstimmung mit der Theorie steht. Für große Störkonzentrationen, d.h. kleine freie Weglängen, wird die Mittelung über alle Raumrichtungen vollständig, $T_c$ sollte für den reinen Anisotropieeffekt einen Grenzwert annehmen, der einige Prozent unter dem Wert des ungestörten Supraleiters liegt.

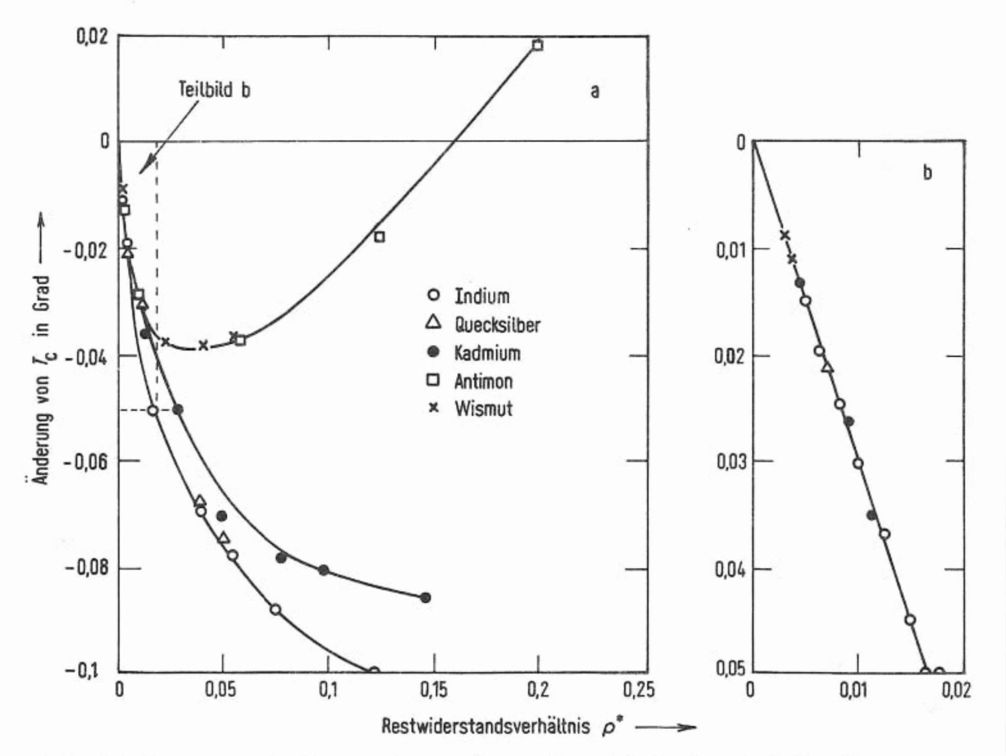



Abb. 110. Verschiebung der Übergangstemperatur von Sn durch Störatome (nach [118]).

Die Abb. 110 zeigt, daß dieses Verhalten für große Störkonzentrationen nicht vorliegt. Vielmehr treten hier offenbar spezifische Eigenschaften der Störsubstanz hervor, was zu unterschiedlichen Abhängigkeiten der Übergangstemperatur für die verschiedenen Fremdatome führt. Es ist heute noch nicht möglich, diese Einflüsse für alle Systeme quantitativ zu verstehen. Man faßt sie unter dem Begriff „Valenzeffekt"[1] zusammen.

[1] Diese Bezeichnung ist nicht sehr glücklich, da neben der Valenz des Störatoms auch andere Parameter unter diesen Begriff fallen.

### *8.2.2. Der Valenzeffekt*

Der spezifische Einfluß der Störatome auf die Übergangstemperatur des Wirtsmetalls kann auf einer Änderung der Konzentration der freien Ladungsträger oder auf einer Änderung der Gitterkonstanten beruhen. Baut man z.B. in Zinn, das vier Valenzelektronen hat, Bi-Atome mit je fünf Außenelektronen ein, so kann man erwarten, daß dadurch die Zahl der freien Elektronen im Zinn erhöht wird. Im Modell des freien Elektronengases würde das zu einer Erhöhung der Zustandsdichte $N(E_F)$ der Elektronen führen (s. Abschn. 2.2).

Da die Störatome im allgemeinen ein anderes Atomvolumen haben als die Grundgitteratome, entstehen in ihrer Umgebung mechanische Spannungsfelder. Außerdem wird dabei die Gitterkonstante des Wirtsmetalls verändert. Alle diese Einflüsse der Störung ergeben im allgemeinen auch eine Änderung von $T_c$ (s. Abschn. 4.3).

Um diese Effekte zu trennen, muß man spezielle Legierungssysteme aussuchen, bei denen möglichst nur ein Parameter, etwa die Valenzelektronenzahl oder das Atomvolumen, variiert. Es ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen, eine befriedigende Analyse durchzuführen. Für allgemeine Aussagen fehlen zur Zeit noch viele Einsichten in die quantitativen Zusammenhänge zwischen der Supraleitung und anderen Metallparametern (s. Abschn. 1.2). Die Bedeutung solcher Experimente an ausgewählten Legierungssystemen liegt gerade darin, daß sie uns die Möglichkeit bieten, solche quantitativen Zusammenhänge aufzufinden.

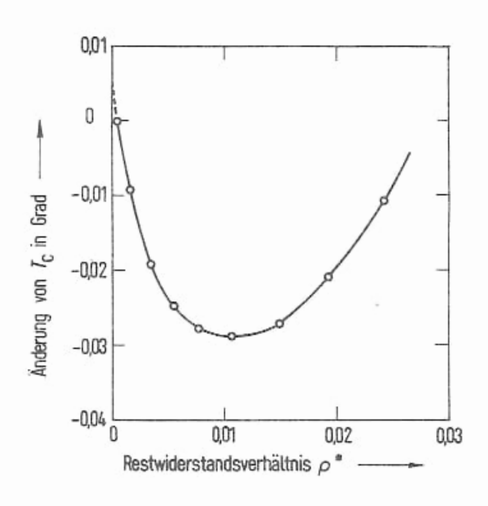



Abb. 111. Verschiebung der Übergangstemperatur von Thallium durch den Einbau von Gitterfehlern. Restwiderstandsverhältnis der unverformten Probe $\rho_0^* = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ (nach [119]).

Wir haben bisher nur Störungen betrachtet, die durch Fremdatome hervorgerufen werden. Auch die reinen Baufehler innerhalb eines Kristallgitters führen im Prinzip zu den gleichen Effekten. Die Abb. 111 gibt dafür ein Beispiel [119]. Hier ist die Übergangstemperatur eines Thalliumdrahtes in Abhängigkeit vom Restwiderstandsverhältnis aufgetragen. Der Restwiderstand wurde bei diesem Experiment durch eine plastische Verformung des Tl-Drahtes bei He-Temperaturen allmählich erhöht. Die Änderung von $T_c$ entspricht im Prinzip ganz der, wie wir sie auch beim Einbau von Fremdatomen erhalten. Allerdings ist die quantitative Analyse hier noch schwieriger als für Legierungen, da durch die plastische Verformung nicht nur statistisch verteilte atomare Störzentren, sondern auch ausgedehnte

Störungen, wie etwa Korngrenzen, erzeugt werden. Der unterschiedliche Streumechanismus bringt zusätzliche Komplikationen für die Deutung[1]. Es ist aber verständlich, daß auch die reinen Baufehler ähnliche Veränderungen des Materials bedingen wie Fremdatome. Wird etwa ein Atom bei der plastischen Verformung von einem regulären Gitterplatz entfernt und zwischen die anderen Atome, auf einen sog. Zwischengitterplatz, gebracht, so wird es dort ein mechanisches Spannungsfeld erzeugen, genau wie ein Fremdatom, dessen Atomvolumen größer ist als das des Wirtsmetalls.

Eine Änderung der Zahl freier Elektronen wird man zunächst nicht vermuten, da wir ja keine Atome mit unterschiedlicher Valenzelektronenzahl haben. Man muß aber bedenken, daß durch Baufehler die Umgebung der Atome geändert wird. Damit ändern sich die Zustände der Elektronen. So wird auch für reine Baufehler ein Einfluß auf die Zustandsdichte $N(E_F)$ verständlich.

Wir haben bisher im wesentlichen die Einflüsse der Störungen auf das System der freien Elektronen betrachtet. Natürlich können, insbesondere bei großen Konzentrationen der Störung, auch die Gitterschwingungen, die Phononen, verändert werden. Da sie die zur Supraleitung führende Wechselwirkung bedingen, müssen wir erwarten, daß diese Veränderungen des Phononensystems ebenfalls stark auf die Supraleitung wirken.

### *8.2.3. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung*

Besonders große Störungen lassen sich dadurch erzeugen, daß man die Probe durch die Kondensation des Dampfes auf eine sehr kalte Unterlage (z.B. eine Quarzplatte bei He-Temperaturen) herstellt. Dieser Kondensationsvorgang entspricht einer extrem starken Abschreckung [121]. Die Atome, die aus dem Dampf völlig statistisch auf die Unterlage auftreffen, verlieren ihre Energie so rasch, daß sie in falschen Lagen eingefroren werden. Die so erreichbare Fehlordnung kann die Übergangstemperatur eines Supraleiters beträchtlich beeinflussen.

Die Abb. 112 gibt das Verhalten von kondensierten Zinnschichten wieder [121]. Im linken Teil der Abb. sind die Übergangskurven und im rechten das Verhalten des Widerstandes dargestellt. Unmittelbar nach der Kondensation bei 4 K hat die Zinnschicht aufgrund der vielen eingefrorenen Gitterfehler einen hohen Widerstand. Erstaunlich ist die hohe Übergangstemperatur von 4,6 K, die um 0,9 K oder 25 % höher ist als für normales kompaktes Zinn.

Daß diese starke Veränderung von $T_c$ mit der Gitterstörung verknüpft ist, geht aus dem Temperverhalten hervor[2]. Beim Erwärmen erhalten mehr und mehr Atome die erforderlich

---

1 Die hier beobachtete Absenkung von $T_c$ kann nicht mit der Anisotropie erklärt werden, da $\langle \alpha^2 \rangle$, wie es aus anderen Messungen bekannt ist, eine wesentlich kleinere Absenkung ergeben würde [120].

2 Ein weiterer Beweis dafür, daß es sich hier um die Wirkung von Gitterfehlern handelt, ergibt sich aus dem Verhalten von Proben, die bei tiefen Temperaturen plastisch verformt worden sind. Hier können zwar nur geringere Konzentrationen von Fehlern erzeugt werden. Sie wirken aber grundsätzlich in gleicher Weise [121].

Energie, um auf reguläre Gitterplätze zu gehen. Die Störung wird abgebaut, der Widerstand nimmt ab. Gleichzeitig wird auch die Übergangstemperatur zu kleineren Werten verschoben. Nach Erwärmen auf ca. 90 K findet man ein $T_c$ von etwa 4,1 K. Genügend langes Tempern bei etwa 100 °C ergibt die Übergangstemperatur des kompakten Materials.

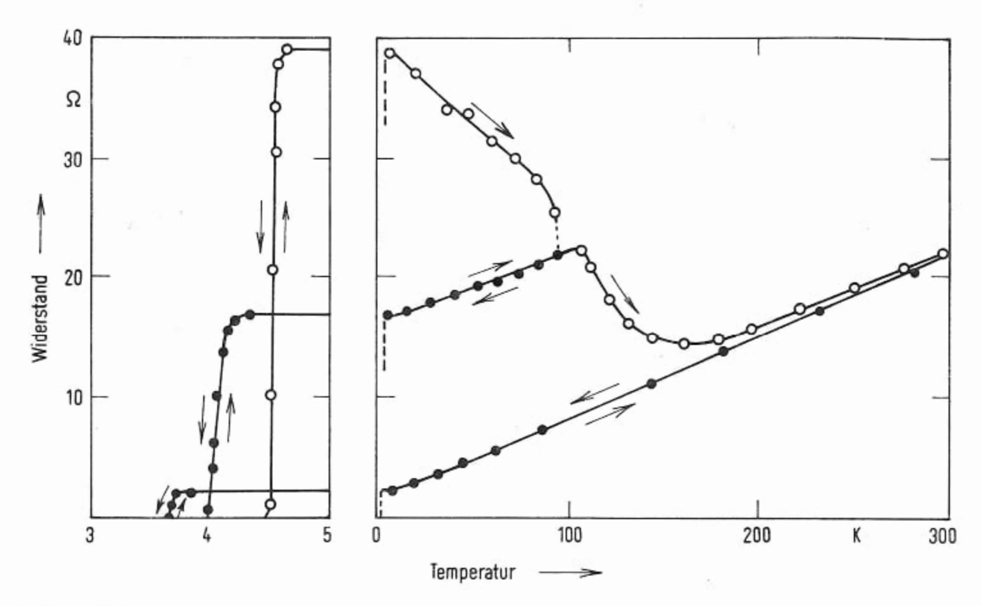



Abb. 112. Widerstandsverlauf einer abschreckend kondensierten Zinnschicht.
Kondensationstemperatur: 4 K, Schichtdicke 500 Å, Länge 10 mm, Breite 1 mm. Die vollen Kreise wurden beim Abkühlen nach Tempern beobachtet (nach [121]).

Elektronenbeugungsaufnahmen von solchen abschreckend kondensierten Schichten – Abb. 113 gibt ein Beispiel – zeigen, daß diese Schichten kristallin wachsen [122]. Das volle Beugungsbild der Struktur des weißen Zinns ist auch unmittelbar nach der Kondensation bei tiefen Temperaturen vorhanden (Teilbild b von Abb. 113). Die Beugungslinien sind lediglich etwas verbreitert. Diese Verbreiterung entspricht einer mittleren Kristallitgröße von einigen hundert Angström.

Man kann nun die Kristallisation noch weiter behindern, wenn man gleichzeitig mit den Sn-Atomen eine Substanz kondensiert, die nicht in das Zinngitter paßt, d.h. also eine Substanz, die möglichst wenig im Grundgitter löslich ist. Die Abb. 114 zeigt Elektronenbeugungsaufnahmen von einer Zinnschicht, bei deren Herstellung gleichzeitig 10 Atom-% Kupfer mitkondensiert worden sind [122, 123]. Es gelingt offenbar auf diese Weise eine extreme Störung einzufrieren. Das Beugungsbild (Teilbild *b*, Abb. 114) unmittelbar nach der Kondensation zeigt nur noch wenige sehr breite Ringe, wie man sie von Beugungsaufnahmen an Flüssigkeiten kennt.

Diese extrem große Störung wirkt nun auch entsprechend stark auf die Supraleitung. In Abb. 115 sind die Übergangskurven und das Temperverhalten des Widerstandes dargestellt.

Die Übergangstemperatur liegt bei 7 K, sie ist also um nahezu den Faktor 2 erhöht. Auch der Widerstand ist entsprechend der großen Störung sehr hoch [124].

Dieser stark gestörte Zustand ist sehr instabil. Schon bei ca. 20 K tritt ein scharfer Ordnungsprozess ein, der zu einer Widerstandsabnahme auf den halben Wert führt. Die Übergangstemperatur wird dabei auf etwa 4,5 K abgesenkt. Weiteres Tempern liefert die bekannte Verschiebung von $T_c$ zu dem Wert des kompakten Materials[1].

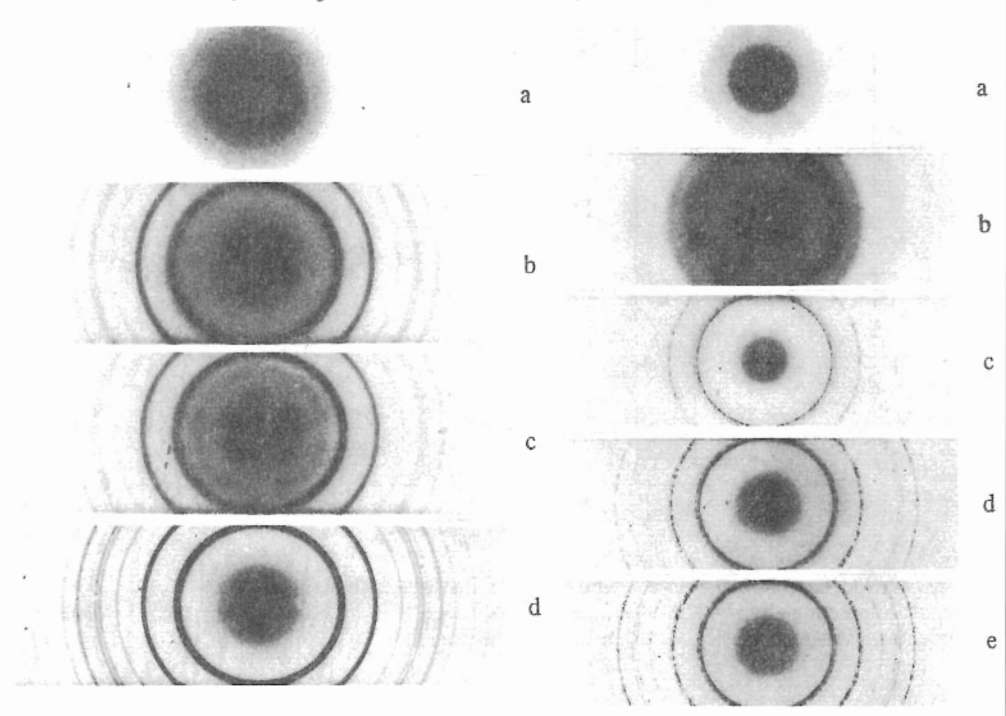



Abb. 113. Elektronenbeugungsbilder einer reinen, abschreckend kondensierten Zinnschicht. Schichtdicke 140 Å, Meßtemperatur 20 K.
*a)* Schichtträger vor der Kondensation
*b)* Sn-Schicht unmittelbar nach der Kondensation bei 20 K
*c)* nach Tempern auf 90 K
*d)* nach Tempern auf 300 K (nach [122]).

Abb. 114. Elektronenbeugungsbilder einer abschreckend kondensierten Zinnschicht mit 10 Atom-% Kupfer als Störsubstanz. Schichtdicke: 140 Å, Meßtemperatur: 20 K.
*a)* Schichtträger vor der Kondensation
*b)* Schicht unmittelbar nach der Kondensation bei 12 K
*c)* nach Tempern auf 30 K
*d)* nach Tempern auf 90 K
*e)* nach Tempern auf 300 K (nach [122]).

Wir haben hier nur ein Beispiel für den Einfluß sehr starker Gitterstörung etwas ausführlicher behandelt. Ähnliche und sogar noch stärkere Veränderungen von $T_c$ wurden für andere Supraleiter gefunden [125]. So kann die Übergangstemperatur von Al bei der gleich-

---

1 Bei etwa 220 K bildet das Cu eine intermetallische Verbindung mit Sn, was in einem Widerstandsabfall sichtbar wird. Im Beugungsbild treten neue Linien der Verbindung auf. Für die Übergangstemperatur wird dies nicht sehr wirksam, weil das verbleibende, fast reine Zinn die nichtsupraleitende Verbindung kurzschließt.

zeitigen Kondensation mit einigen Atom-% Cu auf über 5 K (gegenüber 1,2 K für kompaktes Material) erhöht werden [126]. Abschreckend kondensierte Berylliumfilme haben ein $T_c$ von ca. 9,3 K [127], während für kompaktes Be heute ein $T_c$ von ca. 0,03 K bekannt ist.

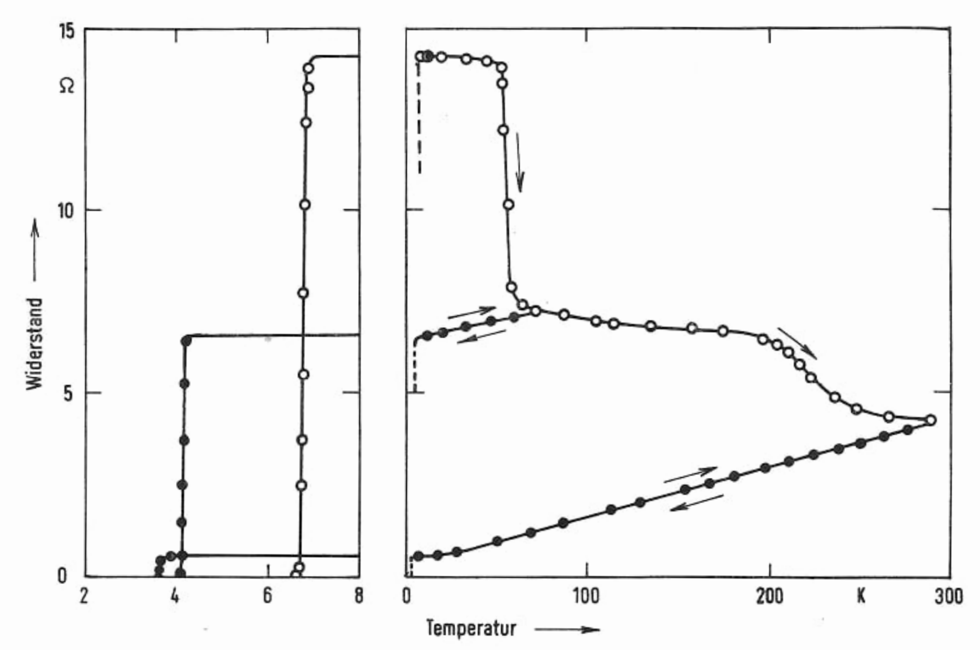



Abb. 115. Widerstandsverlauf einer abschreckend kondensierten Zinnschicht mit 10 Atom-% Kupfer als Störsubstanz.
Schichtdicke: ca. 500 Å, Breite 5 mm, Länge 10 mm, Kondensationstemperatur: 10 K (nach [124]).

Diese großen Änderungen von $T_c$, die teilweise schon anfangs der 50er Jahre aus Arbeiten von Hilsch u. Mitarbeitern bekannt waren, konnten lange Zeit nicht befriedigend erklärt werden. Heute haben wir ein qualitatives Verständnis und sogar Ansätze für eine quantitative Deutung dieser Befunde. Tunnelexperimente und Messungen der spezifischen Wärme haben gezeigt, daß in den extrem gestörten Filmen[1] die Bindungen zwischen den Atomen etwas weicher sind als im geordneten Kristall. Das bedeutet, daß die Frequenzen der Gitterschwingungen erniedrigt sind[2]. Die Theorie sagt nun aus, daß damit die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zunimmt und die Konstante $\lambda^*$ (s. Gl. (3–3)) größer wird. Dies führt zu einer Erhöhung von $T_c$. Im Rahmen dieser Vorstellungen ergibt sich auch, daß eine Erniedrigung der Phononenfrequenzen umso stärker auf $T_c$ wirkt, je kleiner das Verhältnis $T_c/\Theta_D$ (s. Gl. (3–3)) ist. So wäre verständlich, daß die Übergangstemperatur in der Reihe Sn, Al, Be, in der $T_c/\Theta_D$ abnimmt, durch die extreme Störung in steigendem Maße erhöht wird[3].

1 Man nennt diese Filme oft auch „amorph", ohne damit mehr auszudrücken als die extreme Unordnung.

2 Weichere Federn haben bei gleicher Masse kleinere Schwingungsfrequenzen.

3 Die extrem starken Änderungen bei Be dürften wohl noch eine andere, bisher nicht voll geklärte Ursache haben. Da auch sehr berylliumreiche Legierungen mit kubischer Struktur $T_c$-Werte über 9 K haben, ist ein starker Einfluß der Kristallstruktur zu vermuten.

Neben dieser Deutung der $T_c$-Änderung, die von einer Erniedrigung der Phononenfrequenzen ausgeht, ist es auch möglich, daß die Streuung an den Störstellen unmittelbar zu einer Verstärkung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt [128]. Dieser Mechanismus ist möglicherweise für die $T_c$-Änderungen bei mittleren Störgraden verantwortlich.

Bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die quantitativen Zusammenhänge wichtiger Parameter sind wir darauf angewiesen, theoretische Modelle zu entwickeln und an geeigneten Substanzen zu testen. Die Untersuchungen an gestörten Supraleitern sind in besonderer Weise dafür geeignet. Darin liegt ihre Bedeutung.

Zum Schluß dieses Abschnittes über den Einfluß der Störung sollen noch einige Ergebnisse erwähnt werden, die zwar ebenfalls an stark gestörten Schichten gewonnen wurden, bei denen aber die Störung nur von untergeordneter Bedeutung ist gegenüber einer grundlegenden Veränderung der Nahordnung der Atome.

### *8.2.4. Metastabile Modifikationen*

Betrachten wir als Beispiel das Wismut. Die abschreckende Kondensation von Bi-Dampf auf eine Unterlage bei 4 K liefert einen extrem gestörten Film [125]. In Abb. 116 sind Elektronenbeugungsaufnahmen von einem derartigen Film wiedergegeben [122]. Unmittelbar nach der Kondensation (Teilbild *b*) werden nur einige verwaschene Ringe beobachtet. Eine Erwärmung auf ca. 20 K führt zu einem Ordnungsvorgang, bei dem die scharfen Ringe des normalen Bi-Gitters entstehen.

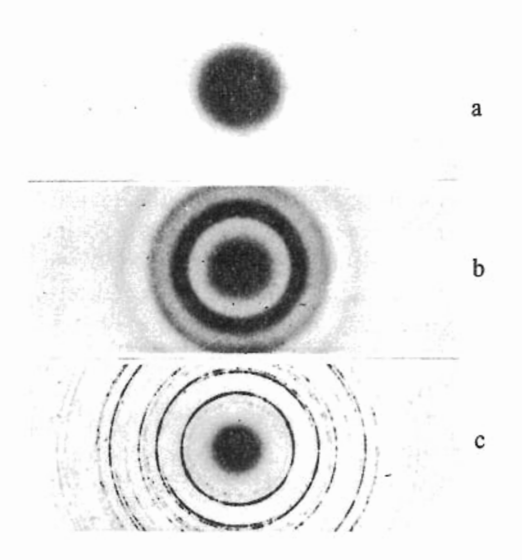



Abb. 116. Elektronenbeugungsbilder einer abschreckend kondensierten Wismutschicht. Schichtdicke: 70 Å, Meßtemperatur: 4,2 K.
*a)* Schichtträger vor der Kondensation
*b)* Bi-Schicht unmittelbar nach der Kondensation bei 2 K
*c)* nach Tempern auf 300 K
Die Kristallisation läuft zwischen 14 und 20 K ab (nach [122]).

Der ungeordnete Bi-Film wird bei 6 K supraleitend (Abb. 117). Mit dem Ordnungsvorgang verschwindet die Supraleitung. Kompaktes Wismut (in der normalen Modifikation) ist bis wenige tausendstel Grad herab untersucht, ohne daß dabei Supraleitung beobach-

tet wurde [5]. Die Supraleitung des gestörten Bi-Films wird zweifellos nicht durch die Störung allein bedingt. Vielmehr zeigen Messungen des Hall-Effektes [129], daß in dem amorphen Bi-Film die Konzentration der freien Elektronen um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als im normalen Bi. Die sehr kleine Konzentration der freien Elektronen im Bi (ca. $10^{-5}$/Atom) hängt mit dem speziellen Gitteraufbau des Bi zusammen. Das Bi-Gitter ist ein Schichtengitter. Innerhalb der Schichten hat jedes Bi-Atom 3 nächste Nachbarn, die kovalent gebunden sind. Damit hat das Bi einen Aufbau, der sehr verschieden ist von dem typischer Metalle, die bevorzugt in dichtesten oder nahezu dichtesten Packungen kristallisieren. Diese starke Abweichung des Bi von einer dichtesten Packung wird auch dadurch deutlich, daß Bi unter Dichte*zunahme* schmilzt.

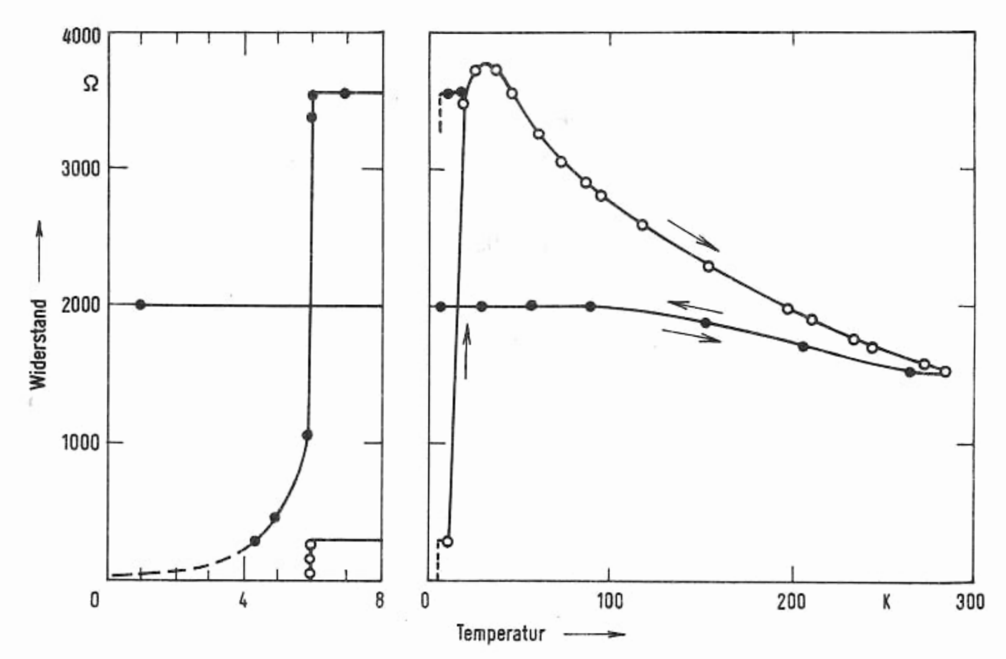



Abb. 117. Widerstandsverlauf einer abschreckend kondensierten Wismutschicht.
Schichtdicke: 400 Å, Länge 10 mm, Breite 1 mm,
Kondensationstemperatur: 10 K (nach [121]).

Wenn wir nun Bi-Atome auf eine sehr kalte Unterlage kondensieren, so ist es möglich, eine dichtere Packung einzufrieren. Die Bi-Atome verlieren ihre Energie so schnell, daß sie nicht in der Lage sind, die relativ großen Verrückungen durchzuführen, die zum Übergang in das normale Bi-Gitter notwendig sind. Auf diese Weise wird eine andere Nahordnung der Atome eingefroren. Dies ist der entscheidende Grund für die völlig veränderten Eigenschaften.

Gestützt wird diese Vorstellung durch Ergebnisse von Druckexperimenten. Bei Drücken größer als ca. 27 000 atü geht das normale Bi-Gitter in eine dichtere Packung über [130], die supraleitend werden kann und eine Übergangstemperatur von 6 K hat. Diese Hoch-

druckmodifikation hat wie der abschreckend kondensierte Film eine sehr viel höhere Konzentration freier Elektronen. Die bei 4 K kondensierten Bi-Schichten sind demnach eine hochgestörte Variante der Hochdruckmodifikation vielmehr als des normalen Bi-Gitters.

Ähnliche Ergebnisse sind für einige andere Substanzen, z.B. Gallium gefunden worden. Hier wird eine sehr interessante Verbindung zwischen den Untersuchungen an aufgedampften Filmen und Hochdruckexperimenten sichtbar [131].

Auch solche Untersuchungen sind geeignet, uns Einsichten in die Zusammenhänge zu geben, die für die Supraleitung realer Stoffe von Bedeutung sind. Hier sind noch viele Fragen offen, die durch theoretische Modelle und experimentelle Untersuchungen beantwortet werden müssen, bevor wir in der Lage sein werden, mit einiger Sicherheit sagen zu können, ob Supraleiter mit wesentlich höheren Übergangstemperaturen hergestellt werden können.

## 8.3. Der Einfluß paramagnetischer Ionen

Der Einbau paramagnetischer Ionen beeinflußt die Übergangstemperatur zur Supraleitung besonders stark. Deshalb nehmen die Legierungen mit paramagnetischen Ionen eine Sonderstellung ein. Ihre Eigenschaften sollen in diesem Abschnitt besprochen werden.

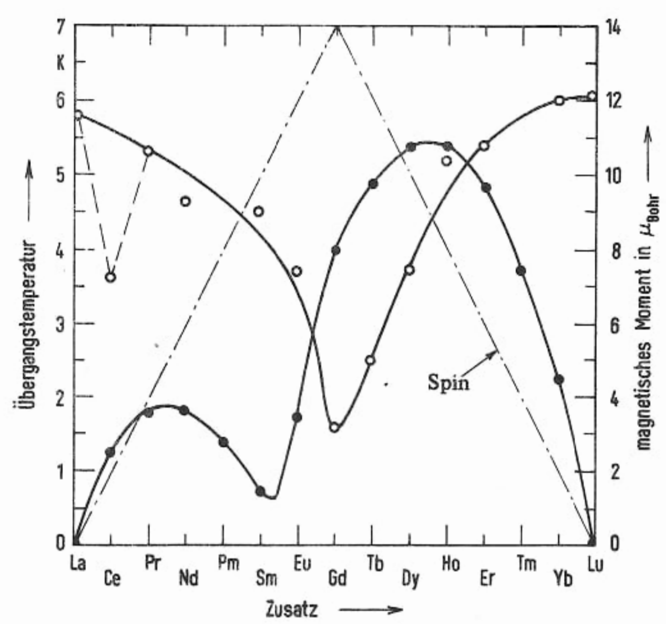



Abb. 118. Übergangstemperaturen von Lanthanlegierungen mit jeweils 1 Atom-% Zusatz einer Seltenen Erde und effektives magnetisches Moment des Zusatzes (volle Kreise) (nach [132]).

Unter einem paramagnetischen Ion wollen wir ein Fremdatom verstehen, das auch nach dem Einbau in das Wirtsgitter ein festes magnetisches Moment hat. Solche eingebauten Momente erniedrigen $T_c$ sehr stark. Zunächst könnte man vermuten, daß der starke Ein-

fluß über das magneitsche Moment erfolgt. Matthias und Mitarbeiter [132] konnten jedoch durch eine systematische Untersuchung von Legierungen des Lanthans mit Seltenen Erden zeigen, daß die entscheidende Größe für die Absenkung von $T_c$ der Spin des eingebauten Ions ist.

In Abb. 118 ist die Änderung von $T_c$ für La-Legierungen mit jeweils 1 Atom-% Zusatz eines Seltenen Erdmetalls dargestellt. Die größte Absenkung wird für Gadolinium beobachtet. Gd hat den größten Spin, nicht aber das größte magnetische Moment (Abb. 118).

Auch dieser Einfluß von Ionen mit Spin ist im Prinzip recht einfach zu verstehen. Die Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Ion und den Leitungselektronen wird dazu führen, daß in der Umgebung des Ions eine Spinrichtung des Elektrons bevorzugt ist. Dies kann je nach der Art der Wechselwirkung die parallele oder die antiparallele Einstellung sein. Im supraleitenden Zustand ist ein Teil der Leitungselektronen zu Cooper-Paaren korreliert. Dabei sind die Spins der beiden Elektronen, die ein Cooper-Paar bilden, antiparallel ausgerichtet. Kommt eines dieser beiden Elektronen – wir geben hier eine etwas überspitzt korpuskulare Darstellung, die aber geeignet ist, den grundsätzlichen Sachverhalt besonders klar werden zu lassen, – in den Wirkungsbereich eines der paramagnetischen Ionen, so tritt die Wechselwirkung mit diesen Ionen in Konkurrenz mit der Paarkorrelation. Dabei können, gleichgültig ob nun die parallele oder die antiparallele Einstellung bevorzugt ist, Cooper-Paare dadurch aufgebrochen werden, daß die Elektronen ihre Spinrichtung unter dem Einfluß des Störatoms ändern.

Der Einbau solcher Ionen wird also die Cooper-Paarkorrelation vermindern. Damit wird die Übergangstemperatur abgesenkt. Dieser Sachverhalt kann mit der vorhandenen Theorie [133] verstanden werden. Sie liefert für kleine Konzentrationen der paramagnetischen Ionen eine lineare Absenkung von $T_c$ mit der Konzentration. Dieser lineare Effekt ist an einer ganzen Reihe von Systemen beobachtet worden. Die Abb. 119 gibt nur einige wenige Beispiele von Bleilegierungen wieder. Dabei tritt die experimentelle Schwierigkeit auf, daß viele Supraleiter praktisch keine Löslichkeit für die paramagnetischen Ionen haben[1]. In solchen Fällen kann man eine statistische Verteilung der Zusatzatome dadurch erzwingen, daß man das Wirtsmetall zusammen mit den paramagnetischen Atomen auf eine kalte Unterlage kondensiert. Der extreme Abschreckungsvorgang verhindert die Ausscheidung. Beim Tempern erfolgt dann die Ausscheidung des Zusatzes und kann über die Veränderungen von $T_c$ verfolgt werden. Die große Streuung der Meßwerte (Abb. 119) zeigt die Schwierigkeit der Herstellung solcher metastabiler Legierungen.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von metastabilen Legierungen, insbesondere für geringe Konzentrationen des Zusatzes bietet die Ionenimplantation (Kurve 1 in Abb. 119a). Hier werden die paramagnetischen Ionen in einer Quelle erzeugt, auf einige hundert Kilovolt beschleunigt und mit dieser Energie in eine dünne Folie des Wirtsmetalls bei tiefen Temperaturen hineingeschossen. Durch eine geeignete Variation der Energie der Ionen läßt sich auf diese Weise eine sehr homogene Verteilung der Zusatzatome erreichen.

Quantitativ können die Ergebnisse der Abb. 119 und anderer derartiger Versuche durch einen Parameter der Theorie angepaßt werden, der die Stärke der Wechselwirkung charak-

---

1 Die Legierungen des Lanthans mit den Seltenen Erden sind hinsichtlich der Löslichkeit besonders günstig.

terisiert (Abb. 119d). Ein volles Verständnis für die Größe der Wechselwirkung, das eine Berechnung aus anderen Festkörperkonstanten erlauben würde, steht noch aus. In Tab. 11 ist für einige Systeme die Anfangssteigung der $T_c$-Abhängigkeit von der Konzentration $c$ der Ionen zusammengestellt. Für große Konzentrationen ($c > 1$ Atom-%) werden die Verhältnisse sehr unübersichtlich, weil dann Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Ionen Bedeutung erhalten können. Eine Ordnung innerhalb der Spins dieser Ionen z.B. sollte zu einer Abschwächung des störenden Einflusses auf die Cooper-Paare führen.

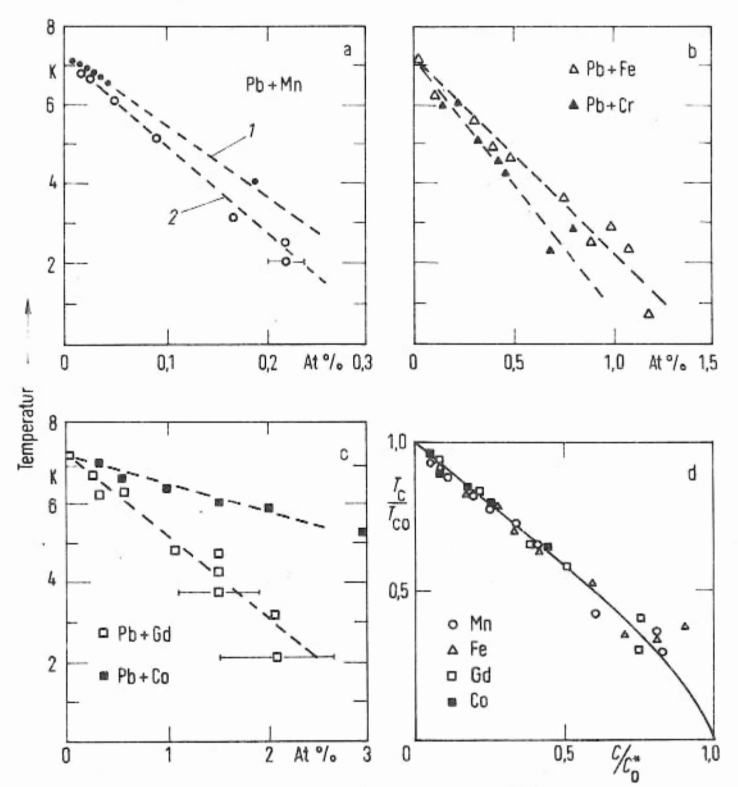



Abb. 119. Einfluß von paramagnetischen Ionen auf die Übergangstemperatur von Blei.
In Teilbild *d* sind die Ergebnisse in reduzierten Einheiten aufgetragen. Die ausgezogene Kurve wird durch die Theorie gegeben, wenn die folgenden kritischen Konzentrationen verwendet werden.
Mn: 0,26 Atom-%, Fe: 1,2 Atom-%, Cr: ca. 1 Atom-%, Gd: 2,8 Atom-%, Co: 6,3 Atom-%. Alle Ergebnisse mit Ausnahme von Kurve *1* in Teilbild a wurden an abschreckend kondensierten Filmen erhalten. Kurve *1* in Teilbild a wurde an Legierungen beobachtet, die durch Ionenimplantation bei He-Temperaturen hergestellt worden sind.
Pb + Fe, Pb + Cr u. Pb + Co [134]; Pb + Mn [135, 136]; Pb + Gd [137].

Bei Supraleitern mit kleiner Übergangstemperatur können schon sehr geringe Gehalte von paramagnetischen Verunreinigungen dazu führen, daß die Supraleitung vollständig unterdrückt wird (Abschn. 1.2). Wenn wir heute für eine Reihe von Metallen auch bei sehr tiefen Temperaturen keine Supraleitung beobachten, so mag dies zumindest in einigen Fällen an solchen Verunreinigungen liegen. Die Supraleitung des Molybdäns z.B. konnte erst nach einer extremen Reinigung gefunden werden [140a].

Tab. 11. Erniedrigung der Übergangstemperatur einiger Supraleiter durch paramagnetische Ionen

| Supraleiter | Zusatz | $dT_c/dc$ in K/Atom-% | |
|---|---|---|---|
| Pb | Mn | 21* a), 16** | b) |
| | Cr | ca. 6* | c) |
| | Fe | 4,7* | c) |
| | Gd | 2,0* | d) |
| | Co | 0,8* | c) |
| Sn | Mn | 69* e), 14** | b) |
| | Cr | 16* | e) |
| | Fe | 1,1* | e) |
| | Co | 0,15* | e) |
| Zn | Mn | 315! | f) |
| La | Gd | 5,1 g), 4,5* | h) |

* abschreckend kondensierte Schichten
** Ionenimplantation bei tiefen Temperaturen

Eine Zusammenfassung gibt E. Wassermann: Z. Physik *220*, 6 (1969)

Literaturhinweise: a): [135]; b): [136]; c): [134]; d): [137]; e): [123]; f): [138]; g): [132]; h): [139]

In neueren Arbeiten [140b] konnte gezeigt werden, daß die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Konzentration der paramagnetischen Ionen auch wesentlich anders sein kann, als die von Abrikosov und Gorkov zunächst berechnete.

Neben der Übergangstemperatur verändern die paramagnetischen Ionen auch die Energielücke eines Supraleiters. Dieser Einfluß wird am einfachsten verständlich aus einer Betrachtung der Lebensdauer der Cooper-Paare. Durch die Möglichkeit, Paare aufzubrechen, das sog. „pair breaking", verkleinern die paramagnetischen Zusätze die Lebensdauer. Eine endliche Lebensdauer bedeutet eine Unschärfe in der Energie gemäß $\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \hbar$ ($\Delta t$ = mittlere Lebensdauer, $\hbar$ = Plancksche Konstante/$2\pi$). Dadurch wird die Begrenzung der Energielücke verwaschen. In Abb. 120 [141] ist die Zustandsdichte für die Temperatur $T = 0$ bei verschiedenen Konzentrationen der paramagnetischen Ionen über einer reduzierten Energie $E/\Delta_0$ aufgetragen[1]. Mit wachsender Konzentration wird die Energielücke kleiner und gleichzeitig die Verschmierung der Kante größer. Das führt dazu, daß für eine bestimmte Konzentration $c_0$ keine Energielücke mehr vorhanden ist, wohl aber weicht die Zustandsdichte noch stark von der des normalleitenden Zustandes ab. Wir haben noch immer eine endliche Konzentration von Cooper-Paaren.

Dieser Zustand, bei dem keine endliche Energielücke im Anregungsspektrum mehr vorliegt, bei dem aber noch immer eine Korrelation zu Cooper-Paaren besteht, wird als „gapless superconductivity" – Supraleitung ohne Energielücke – bezeichnet. Auch in diesem Zustand hat der Supraleiter für nicht zu große Ströme keinen meßbaren Widerstand. Der Widerstand erscheint erst bei einer kritischen Konzentration $c_0^*$ die deutlich (ca. 10 %)

1 Die Reduzierung der Energieskala macht die Ergebnisse unabhängig von der absoluten Größe der Energielücke und damit universell anwendbar für verschiedene Supraleiter.

größer ist als $c_0$. Dieser experimentelle Befund zeigt, daß der supraleitende Zustand nicht durch die Existenz einer Lücke im Anregungsspektrum, sondern durch das Vorliegen von Cooper-Paaren bestimmt wird.

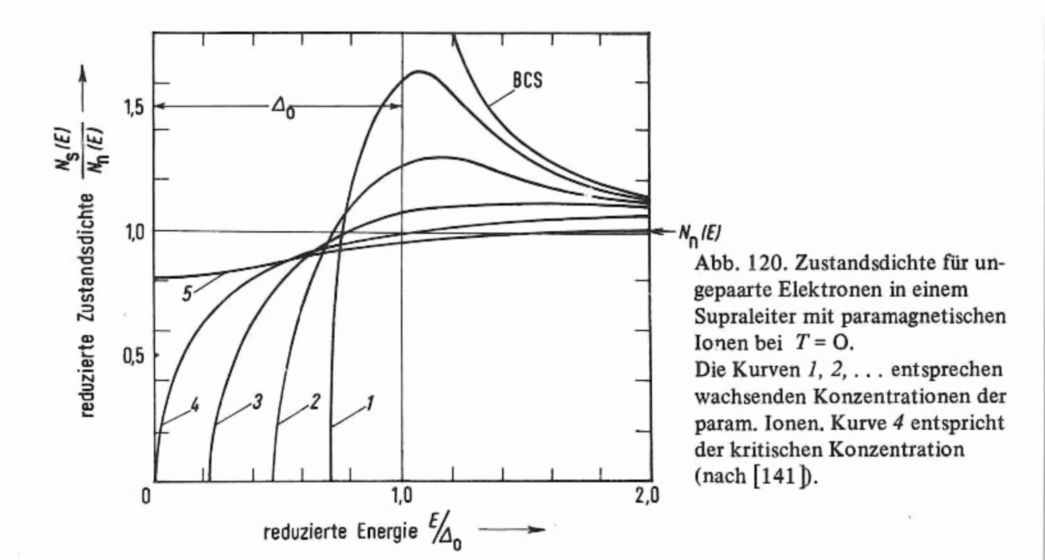



Abb. 120. Zustandsdichte für ungepaarte Elektronen in einem Supraleiter mit paramagnetischen Ionen bei $T = 0$.
Die Kurven *1, 2, ...* entsprechen wachsenden Konzentrationen der param. Ionen. Kurve *4* entspricht der kritischen Konzentration (nach [141]).

Die Existenz eines dissipationsfreien Stromes auch beim Fehlen einer endlichen Energielücke ist schwierig zu verstehen. Bei einer endlichen Energielücke kann man argumentieren, daß die Wechselwirkung erst einsetzen kann, wenn die kinetische Energie der Cooper-Paare genügend groß ist, um die endliche Anregungsenergie zur Verfügung zu stellen (s. Abschn. 2.2). Dieses Argument erfaßt aber offenbar nicht den Kern des Problems, da es für einen Supraleiter ohne Energielücke versagt. Vielmehr müssen wir davon ausgehen, daß eine bestimmte Konzentration von Cooper-Paaren thermodynamisch stabil ist, d.h. Abweichungen von dieser Gleichgewichtskonzentration werden immer wieder ausgeglichen. Trägt der Supraleiter einen Strom, so haben alle Cooper-Paare exakt den gleichen Impuls. Verschwinden nun Paare – mit oder ohne Anregungsenergie – so müssen dafür wieder je zwei Elektronen mit geeigneten Impulsen Cooper-Paare bilden, die wieder exakt den Impuls aller anderen Paare haben. Für die Stabilität ist die starre Korrelation der Cooper-Paare untereinander verantwortlich.

Experimentell konnte der Einfluß der paramagnetischen Ionen auf die Energielücke mit Tunnelmessungen nachgewiesen werden. Die Abb. 121 zeigt solche Untersuchungen am System Pb + Gd [142]. Dabei stellen die ausgezogenen Kurven experimentelle Ergebnisse dar und die gestrichelten Kurven entsprechen den Aussagen der Theorie von Abrikosov und Gorkov [133]. Für dieses System ist die Übereinstimmung befriedigend. Bei anderen Systemen, z.B. Pb + Mn oder Pb + Fe treten weit größere Abweichungen von der Theorie auf. Es kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, welche Ursachen für diese Diskrepanzen verantwortlich sind.

Der wesentliche Einfluß der paramagnetischen Ionen besteht also darin, daß ihre Wechselwirkung mit dem Elektronensystem zum Aufbrechen der Cooper-Paare und damit zu einer Verkürzung der Lebensdauer dieser Paare führt. Man weiß heute, daß diese Erscheinungen, die mit der endlichen Lebensdauer der Cooper-Paare zusammenhängen, recht allgemeinen Charakter haben. Schon eine endliche Temperatur führt im Prinzip zum „Verdampfen" und „Rekombinieren" von Cooper-Paaren und begrenzt damit die Lebensdauer. Ein weiteres Beispiel für einen die Lebensdauer der Paare begrenzenden Effekt werden wir im folgenden Abschnitt in den sogenannten „proximity effects" kennenlernen.

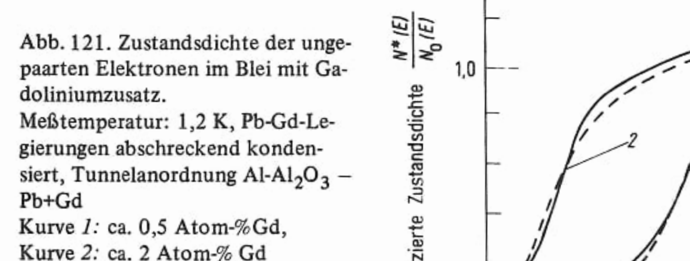



Abb. 121. Zustandsdichte der ungepaarten Elektronen im Blei mit Gadoliniumzusatz.
Meßtemperatur: 1,2 K, Pb-Gd-Legierungen abschreckend kondensiert, Tunnelanordnung Al-$Al_2O_3$ – Pb+Gd
Kurve *1*: ca. 0,5 Atom-%Gd,
Kurve *2*: ca. 2 Atom-% Gd
——— experimentell, – – – – Theorie (nach [142]).

## 8.4. Der Einfluß von Grenzflächen

Bei unseren bisherigen Betrachtungen von endlichen Supraleitern, etwa von dünnen supraleitenden Schichten, haben wir stets Grenzflächen gegenüber dem Vakuum oder einem Isolator (Quarzplatte) vorausgesetzt (s. Abschn. 5.1.3). Da an einer solchen Grenzfläche kein Austausch von elektrischen Ladungen erfolgen kann, war es sinnvoll anzunehmen, daß die Grenzfläche keinen spezifischen Einfluß auf die Cooper-Paardichte $n_C$ ausübt, sondern daß sich vielmehr das Verhalten von $n_C$ im Inneren bis zur geometrischen Grenze des Supraleiters fortsetzt[1].

Diese Annahme verliert ihre Berechtigung vollständig, wenn wir die Grenzfläche eines Supraleiters gegen einen Normalleiter, etwa die Grenzfläche Pb gegen Cu, betrachten. Hier können elektrische Ladungen über die Grenzfläche diffundieren und damit praktisch frei austauschen. Im Normalleiter haben wir nur unkorrelierte (ungepaarte) Elektronen. Im

1 Eine geringe Abhängigkeit der Cooper-Paardichte vom Magnetfeld innerhalb der Eindringtiefe ist dabei vernachlässigt.

Supraleiter dagegen haben wir für $T < T_c$ auch eine endliche Anzahl von Cooper-Paaren. Der Ladungsaustausch wird nun dazu führen, daß freie Elektronen in den Supraleiter und Cooper-Paare in den Normalleiter diffundieren. Wir können also erwarten, daß die Konzentration der Cooper-Paare im Supraleiter in der Nähe der Grenzfläche herabgesetzt ist. Andererseits sollte im Normalleiter in der Nähe der Grenzfläche eine gewisse Konzentration von Cooper-Paaren vorhanden sein. Sehr vereinfachend könnte man sagen: In der Nähe der Grenzfläche wird der Normalleiter zum Supraleiter, der Supraleiter dagegen etwas weniger günstig für die Paarkorrelation. Wenn wir nun einen der beiden Leiter genügend dünn machen, so werden diese Einflüsse der Grenzfläche das Verhalten der ganzen Probe spürbar verändern. Ein natürliches Maß für die Tiefe, in die das angrenzende Material spürbar wird, ist die Kohärenzlänge. Bis zu Abständen, die vergleichbar sind mit der Kohärenzlänge, liegt eine örtliche Variation der Cooper-Paardichte vor.

Die ersten Beobachtungen zum Einfluß eines solchen Kontaktes mit einem Normalleiter wurden schon in den 30er Jahren an Pb-Schichten gemacht, die elektrolytisch auf einen Konstantandraht (55 % Cu + 45 % Ni) abgeschieden waren [143]. Die Übergangstemperatur dieser Pb-Schichten fiel mit abnehmender Dicke steil ab und wurde für eine Dicke von etwa 3500 Å unmeßbar klein. Erst sehr viel später, nämlich nach der Entwicklung einer tragfähigen mikroskopischen Theorie, wurden solche Untersuchungen wieder aufgenommen. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein, die experimentell nicht einfach zu realisieren sind. So muß der Kontakt zwischen beiden Substanzen wirklich ein metallischer sein und darf nicht durch irgendwelche, wenn auch nur dünne Oxidschichten, behindert werden. Auf der anderen Seite muß vermieden werden, daß die beiden Metalle ineinander diffundieren und damit an der Grenzfläche eine Legierung entsteht.

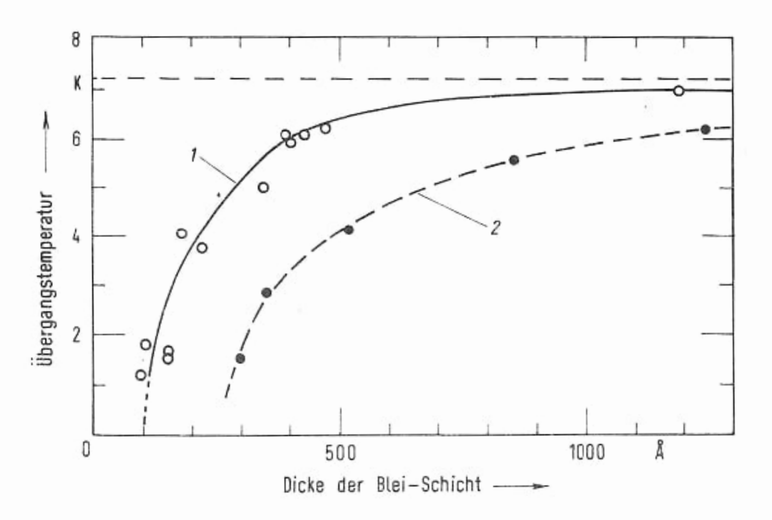
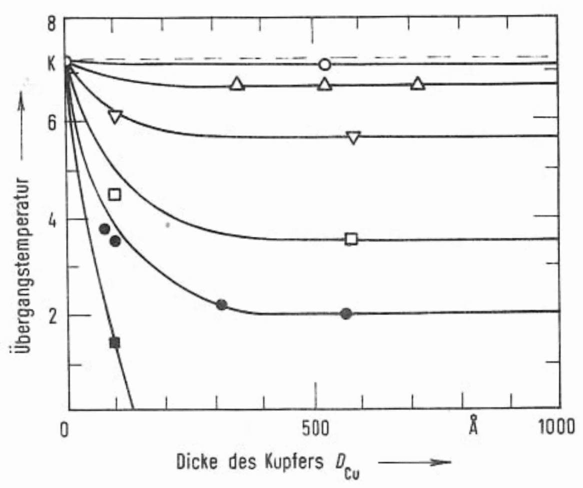
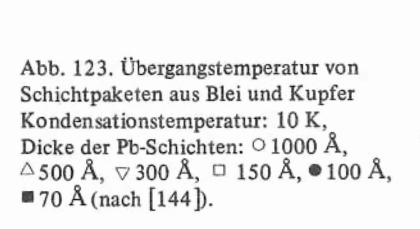



Abb. 122. Übergangstemperatur von Schichtpaketen aus Blei und Kupfer
Kondensationstemperatur: 10 K, Dicke der Cu-Schichten $D_{Cu} \gg \xi$; Freie Weglänge: in Pb ca. 55 Å, in Cu 45 Å (Kurve *1*) und 800 Å (Kurve *2*) (nach [144]).

Diese Bedingungen konnten mit Aufdampfschichten gut erfüllt werden. Als Beispiel diskutieren wir das Verhalten von Schichtpaketen aus Pb und Cu. Dabei müssen wir den Einfluß mehrerer Parameter studieren. So müssen z.B. die Dicke $D_{Pb}$ und die Dicke $D_{Cu}$ variiert werden. Außerdem ist, wie wir sehen werden, die freie Weglänge der Elektronen in den Schichten wichtig. In Abb. 122 ist die Übergangstemperatur als Funktion der Dicke $D_{Pb}$ des Bleis aufgetragen [144]. Die Cu-Schicht ist dabei dick gegen die Kohärenzlänge. Für $D_{Pb} <$ ca. 500 Å fällt die Übergangstemperatur stark ab. Man kann eine kritische Dicke von ca. 100 Å extrapolieren, für die $T_c$ gegen null geht. Diese kritische Dicke ist wesentlich kleiner als die in früheren Experimenten beobachtete (3500 Å). Zur Deutung dieses Unterschiedes muß man berücksichtigen, daß die Ergebnisse von Abb. 122 an einem Schichtpaket erhalten wurde, das bei einer Unterlagentemperatur von 10 K kondensiert worden ist. Die beiden Metalle haben dann einen hohen Störgrad und damit eine kurze freie Weglänge von ca. 55 Å in Pb und ca. 40 Å in Cu[1]. Damit wird auch die Länge, auf der die Cooper-Paardichte örtlich variiert, sehr verkürzt. Der Einfluß der freien Weglänge im Normalleiter wird durch die gestrichelte Kurve in Abb. 122 dargestellt. Diese Übergangstemperaturen werden an Schichtpaketen beobachtet, bei denen die Cu-Schicht vor der Bedampfung mit Pb getempert worden ist. Dadurch konnte die freie Weglänge von ursprünglich 40 Å auf ca. 800 Å erhöht werden. Die Pb-Schicht dagegen wurde wieder bei 10 K, also mit annähernd gleichem Störgrad, aufgedampft. Es ist deutlich zu sehen, daß damit die Wirktiefe vergrößert worden ist. Die gleiche Absenkung von $T_c$ beobachtet man für dickere Pb-Schichten. Ganz ähnlich wirkt auch eine Veränderung der freien Weglänge im Supraleiter. Je kürzer die freie Weglänge ist, umso kleiner ist auch die Wirktiefe, da mit der freien Weglänge auch die Kohärenzlänge abnimmt (Tab. 8).





Abb. 123. Übergangstemperatur von Schichtpaketen aus Blei und Kupfer Kondensationstemperatur: 10 K, Dicke der Pb-Schichten: ○ 1000 Å, △ 500 Å, ▽ 300 Å, □ 150 Å, ● 100 Å, ■ 70 Å (nach [144]).

1 Die Störung hat auch einen, wenn auch sehr kleinen Einfluß auf die Übergangstemperatur des Pb, indem sie diese etwas erniedrigt. Deshalb wird als Grenzwert für $D_{Pb} \to \infty$ ein $T_c$ von 7 K erreicht.

Der Einfluß der Dicke des Normalleiters wird in Abb. 123 dargestellt [144]. Hier ist die Übergangstemperatur für verschieden dicke Pb-Schichten als Funktion der Dicke $D_{Cu}$ wiedergegeben. Dabei sind alle diese Schichtpakete bei 10 K der Unterlage kondensiert. Wie zu erwarten, wird für große Dicken des Normalleiters ein Grenzwert der Übergangstemperatur angenommen. Dieser Grenzwert ist in Abb. 122 aufgetragen.

In die quantitative theoretische Behandlung geht neben den freien Weglängen und der Kohärenzlänge auch die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ein. Deshalb kann man hoffen, daß derartige Messungen eine Aussage darüber liefern, ob ein Metall, wie etwa Kupfer, bei genügend tiefer Temperatur doch supraleitend werden kann. Dazu sind Untersuchungen des Grenzflächeneffektes bei möglichst tiefen Temperaturen erforderlich. Die Ergebnisse einer solchen Arbeit sind in Abb. 124 wiedergegeben [145]. Sie sind zwar im Einklang mit der Annahme einer attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung (via Phonon) im Kupfer, die ein $T_c$ von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ K für Cu ergeben würde. Es erscheint aber nicht sicher, ob die experimentelle Genauigkeit und der Stand der Theorie solche Schlüsse wirklich zweifelsfrei erlauben.

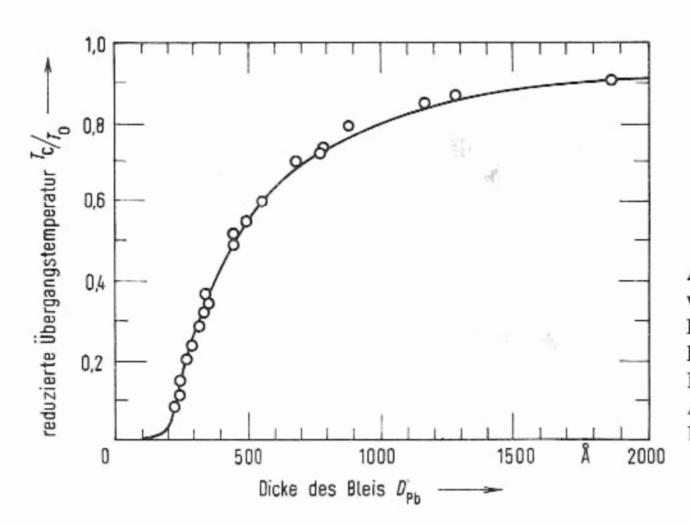



Abb. 124. Übergangstemperatur von Schichtpaketen aus Blei und Kupfer
Kondensationstemperatur: 200 K
Dicke des Cu: 3200 Å
Ausgezogene Kurve berechnet nach Moormann (nach [145]).

Einen besonders großen Einfluß auf die Supraleitung haben Grenzflächen zu Materialien mit starken paramagnetischen Momenten (z.B. Fe oder Mn). Diese Momente können, wie wir in Abschn. 8.3 gesehen haben, Cooper-Paare aufbrechen. Das bedeutet, daß die Cooper-Paardichte an solchen Grenzflächen sehr rasch gegen null geht. Die Abb. 125 gibt ein Beispiel dafür [146]. Hier ist die Übergangstemperatur eines Schichtpaketes aus Pb und Ni als Funktion der Pb-Dicke dargestellt. Der allgemeine Verlauf entspricht ganz dem in Abb. 122. Die extrem starke Wirkung des Nickels geht daraus hervor, daß schon eine Ni-Schicht mit einer mittleren Dicke von nur 25 Å (offene Kreise) den maximalen Effekt erzeugt. Auch eine Dicke der Nickelschicht von 1000 Å bringt keinen zusätzlichen Effekt mehr (volle Kreise).

Hier kommt die „paarbrechende“ Wirkung des Ni deutlich zum Ausdruck. Die ausgezogene Kurve erhält man aus der Theorie unter Berücksichtigung des „pair breaking“. Die gestrichelte Kurve dagegen ergibt sich für einen Normalleiter ohne paramagnetische Momente, selbst unter der Annahme, daß die Elektronen im Normalleiter eine unendlich große abstoßende Wechselwirkung haben.

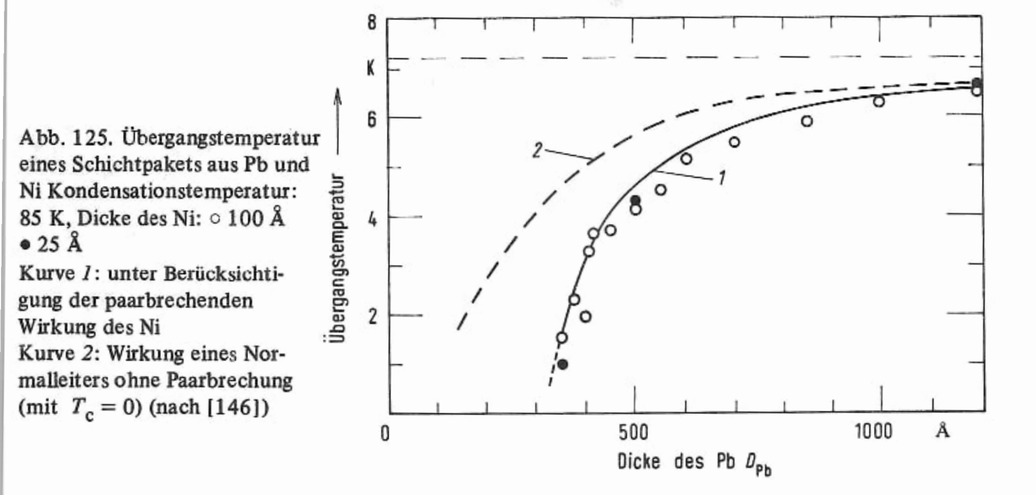



Abb. 125. Übergangstemperatur eines Schichtpakets aus Pb und Ni Kondensationstemperatur: 85 K, Dicke des Ni: ○ 100 Å ● 25 Å
Kurve *1*: unter Berücksichtigung der paarbrechenden Wirkung des Ni
Kurve *2*: Wirkung eines Normalleiters ohne Paarbrechung (mit $T_c = 0$) (nach [146])

Schließlich müssen wir noch die Grenzfläche zwischen zwei Supraleitern mit verschiedenen Übergangstemperaturen $T_1$ und $T_2$ betrachten. Die Abb. 126 gibt hierfür einige Beispiele [147]. Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die Wirkung einer dicken Cu-Schicht. Wenn das Cu bei genügend tiefen Temperaturen supraleitend werden kann, so muß die gestrichelte Kurve in Analogie zu den anderen abbiegen und gegen die Ordinate gehen.

Der metallische Kontakt eines Supraleiters I zu einem Material II mit kleinerer attraktiver oder gar abstoßender Elektron-Elektron-Wechselwirkung erniedrigt die Übergangstemperatur von I. Andererseits wird die Wechselwirkung in II erhöht. So wird eine nicht zu dicke Schicht eines Normalleiters, z.B. eine Silberschicht, zwischen zwei Supraleitern zu einem Supraleiter. Dies konnte durch Dauerstromversuche nachgewiesen werden. Auch Tunnelexperimente zeigen, daß ein Normalleiter im Kontakt zu einem Supraleiter selbst supraleitend wird, d.h. eine endliche Konzentration von Cooper-Paaren erhält.

Die gegenseitige Beeinflußung von Materialien mit unterschiedlicher Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist von besonderer Bedeutung bei heterogenen Legierungen. Wenn die Ausscheidungen, etwa eines Supraleiters in einem Normalleiter, sehr klein sind (Durchmesser vergleichbar mit der Kohärenzlänge), so kann die Supraleitung unterdrückt werden. Eine supraleitende Matrix kann durch normalleitende Ausscheidungen in ihren Supraleiteigenschaften stark beeinflußt werden. Man muß aber bei der Deutung irgendwelcher Ergebnisse mit Hilfe der Grenzflächeneffekte alle Parameter, insbesondere die freie Weglänge, in die Betrachtungen einbeziehen, um damit die richtige Größenordnung der Effekte abschätzen zu können.

Auch die Grenzfläche gegen ein Dielektrikum kann in besonderen Fällen die Übergangstemperatur einer dünnen Schicht verändern. Bildet sich z.B. eine Oxidschicht auf dem supraleitenden Material, so kann dabei eine sog. elektrische Doppelschicht entstehen. Durch die starken elektrischen Felder einer solchen Doppelschicht kann der Elektronenhaushalt des Supraleiters beeinflußt werden. Es wurden Änderungen der Übergangstemperatur in der Größenordnung von zehntel Grad beobachtet [148].

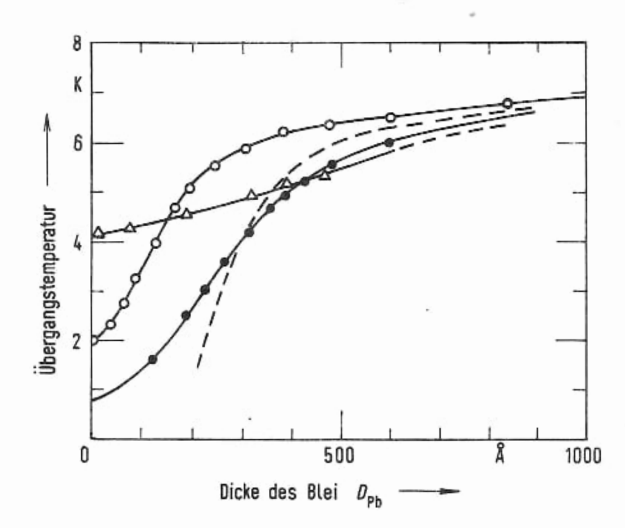



Abb. 126. Übergangstemperatur von Schichtpaketen aus Pb mit einem anderen Supraleiter. Kondensationstemperatur des Pb: 10 K, Kondensationstemperatur und Dicke des anderen Supraleiters: △ Hg 110 K 1140 Å; ○ Al 180 K 1500 Å; ● Cd 180 K 1500 Å, zum Vergleich: Cu 304 K 1600 Å. Die ausgezogenen Kurven sind nach einer Theorie von Werthamer berechnet (nach [147]).

Über die Verhältnisse an der Grenze zum Vakuum wissen wir noch wenig. Man nimmt an, daß die Cooper-Paardichte bis zur geometrischen Grenze konstant ist. Dies kann nur eine Näherung sein, weil jede Oberfläche zweifellos eine Änderung charakteristischer Parameter wie etwa des Atomabstandes und der Bindungsverhältnisse bedingt. Wenn diese Änderungen aber nur auf einige wenige Atomlagen beschränkt sind, so sind die Einflüsse auf die Supraleitung entsprechend klein, oder werden erst bei extrem dünnen Schichten wesentlich. Tatsächlich ist eine Abnahme der Übergangstemperatur für sehr dünne Schichten beobachtet worden [149].

## 8.5. Das Hochfrequenzverhalten

Dauerstromexperimente (s. Abschn. 1.1) haben gezeigt, daß der Supraleiter für einen genügend kleinen *Gleich*strom ($I < I_c$) bei Temperaturen unterhalb von $T_c$ praktisch keinen elektrischen Widerstand hat. Der Abfall vom Restwiderstand $R_n$ auf null erfolgt für sehr homogene, makroskopische Supraleiter (z.B. sehr gut kristallisierte Drähte mit ca. 1 mm Durchmesser) innerhalb eines Temperaturintervalls, das kleiner als ein tausendstel Grad ist.

Ein grundsätzlich anderes Verhalten findet man für hochfrequente Wechselströme. 1940 konnte H. London [150] zeigen, daß für Frequenzen $\nu >$ ca. $10^9\,s^{-1}$ auch unterhalb

von $T_c$ noch ein deutlich meßbarer Widerstand vorhanden ist. Das heißt, daß für Ströme dieser hohen Frequenz auch im supraleitenden Zustand dissipative Effekte auftreten. Wir können dieses Ergebnis qualitativ sehr leicht verstehen. Dazu müssen wir nur bedenken, daß auch die zu Cooper-Paaren korrelierten Elektronen eine endliche Masse besitzen. Um sie zu beschleunigen, ist eine endliche Kraft nötig. Wir haben also in einem Supraleiter mit zeitlich veränderlichem Strom stets eine elektrische Feldstärke $\vec{E}$ [1] vorliegen, die an den Cooper-Paaren mit einer Kraft $\vec{K} = 2e\vec{E}$ angreift und damit die für eine zeitliche Änderung des Stromes erforderliche Beschleunigung erzeugt. Diese Feldstärke $\vec{E}$ greift natürlich auch an den ungepaarten Elektronen an und gibt ihnen kinetische Energie. Da die ungepaarten Elektronen in bekannter Weise durch Stöße mit dem Gitter wechselwirken können, werden dissipative Prozesse auftreten. Wir haben im Prinzip einen Ohmschen Widerstand, solange zeitliche Veränderungen des Stromes in einem Supraleiter vorliegen.

Für langsame Veränderungen, d.h. kleine Frequenzen des Wechselstromes, werden die erforderlichen Feldstärken $\vec{E}$ und damit die dissipativen Prozesse sehr klein. Bei technischem Wechselstrom mit der Frequenz $\nu = 50\ \mathrm{s}^{-1}$ und der Maximalamplitude 1 A sind für die erforderliche Beschleunigung der Ladungsträger Feldstärken von ca. $10^{-12}$ V/m erforderlich. Bei dieser Feldstärke würde in einem Kupferdraht von 1 mm² Querschnitt ein Strom von etwa $10^{-10}$ A fließen. Wir sehen daraus, daß bei solch kleinen Frequenzen der Stromanteil der ungepaarten Elektronen vernachlässigbar klein ist.

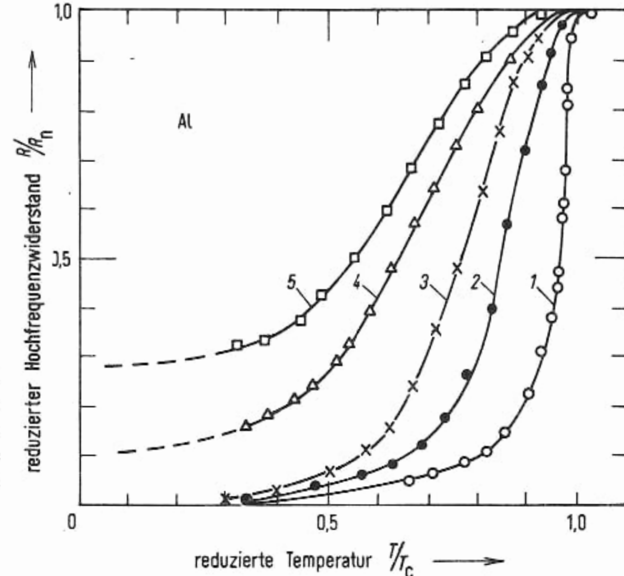



Abb. 127. Hochfrequenzwiderstand von Aluminium
*1*: $\nu = 1{,}57 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$; $h\nu = 0{,}64\ k_B T_c$
*2*: $\nu = 6{,}0 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$; $h\nu = 2{,}46\ k_B T_c$
*3*: $\nu = 7{,}6 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$; $h\nu = 3{,}08\ k_B T_c$
*4*: $\nu = 8{,}9 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$; $h\nu = 3{,}63\ k_B T_c$
*5*: $\nu = 9{,}45 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$; $h\nu = 3{,}91\ k_B T_c$
(nach [151]).

1 Durch den Pfeil über E, der den Vektorcharakter angibt, wird auch eine Verwechslung mit der Energie ausgeschlossen.

Mit wachsender Frequenz nimmt aber der Beitrag der ungepaarten Elektronen zum Strom gegenüber dem der Cooper-Paare zu. Wir müssen also mit wachsender Frequenz eine Zunahme des Ohmschen Widerstandes im supraleitenden Zustand erwarten. Da die Konzentration der ungepaarten Elektronen mit sinkender Temperatur abnimmt, muß auch der Widerstand bei festgehaltener Frequenz mit sinkender Temperatur abnehmen. Die Abb.127 zeigt dieses Verhalten [151], zu dessen qualitativem Verständnis wir nur die endliche Masse der Elektronen berücksichtigen mußten. Bei Frequenzen $\nu >$ ca. $10^{10}$ $s^{-1}$ wird der Widerstand unterhalb $T_c$ beachtlich. Für Frequenzen, die größer sind als die Energielücke, nähert sich das Verhalten mehr und mehr dem des Normalleiters. Wenn die Energielücke $2\,\Delta$ klein ist gegen die Energie der elektromagnetischen Quanten $E = h\nu$[1], wird sie die Anregungsprozesse, die zum Energieaustausch führen, nur wenig beeinflussen. In Abschn.3.3.1 haben wir die Messung der Energielücke aus der Absorption elektromagnetischer Strahlung diskutiert. Für merklich höhere Frequenzen, wie sie etwa im sichtbaren Bereich ($\nu \approx 10^{15}$ $s^{-1}$) vorliegen, wird praktisch kein Unterschied zwischen dem supra- und dem normalleitenden Zustand beobachtet. Die Quantenenergien betragen hier einige eV und sind damit sehr groß gegen die Breite der Energielücke (einige $10^{-3}$ eV).

Eine quantitative Diskussion der Meßkurven von Abb.127 ist schwierig. Für diese hohen Frequenzen tritt schon im Normalleiter der sog. Skineffekt auf. Die hochfrequenten Ströme werden durch ihre Induktionswirkung auf eine dünne Oberflächenschicht (Haut) des Drahtes beschränkt. Mit wachsender Frequenz nimmt diese Skintiefe ab. Andererseits ist die für das Eindringen von elektromagnetischen Feldern in Supraleiter charakteristische Größe die Eindringtiefe $\lambda$. Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten dieser Größen machen das Hochfrequenzverhalten eines Supraleiters sehr komplex.

Da die Konzentration der ungepaarten Elektronen bei Annäherung an $T = 0$ gegen null geht, sollte auch der Hochfrequenzwiderstand mindestens für sehr tiefe Temperaturen beliebig klein werden. Dies ist nicht zu beobachten. Es tritt vielmehr ein mehr oder weniger ausgeprägter „Restwiderstand" auf (s. Abschn.9.5.2), für dessen Zustandekommen die Beschaffenheit der Oberfläche entscheidend ist. Im einzelnen sind die Mechanismen, die diesen Hochfrequenz-Restwiderstand bedingen, noch nicht völlig geklärt.

1 Für so hohe Energien ist es zweckmäßig, das elektromagnetische Feld durch kohärente Quanten der Größe $h\nu$ zu beschreiben.

# Kapitel 9. Anwendungen der Supraleitung

So alt wie die Supraleitung selbst sind auch die Überlegungen zur technischen Anwendung dieser faszinierenden Erscheinung. Schon Kamerlingh Onnes hoffte, daß es mit elektrischen Leitern ohne Widerstand möglich sein müßte, sehr hohe Magnetfelder auf sehr ökonomische Weise herzustellen. Wir haben in den vorausgegangenen Kapiteln gesehen, wie lange der Weg war, und wieviele neue Erkenntnisse erforderlich waren, um diese Hoffnungen von Kamerlingh Onnes zu realisieren.

Supraleitende Magnete jeder erforderlichen Größe und Geometrie werden heute geplant und bereits hergestellt. Sie dienen nicht mehr nur der wissenschaftlichen Forschung, etwa in der Hochenergie- oder Festkörperphysik, wie das noch vor wenigen Jahren der Fall war. Sie werden heute bereits für die kontrollierte Fusion, für supraleitende Motoren mit einigen tausend Kilowatt Leistung, für Energiespeicher und für die magnetische Lagerung von Zügen geplant.

Die Überlegungen für eine großtechnische Anwendung der Supraleitung sind jedoch nicht auf supraleitende Magnete beschränkt. Man studiert mit Nachdruck die Möglichkeit, supraleitende Kabel für die Energieübertragung einzusetzen. Entscheidende Vorteile dieser Lösung machen es wahrscheinlich, daß wir in nicht zu ferner Zukunft zumindest in industriellen Ballungsgebieten unsere elektrische Energie mit supraleitenden Kabeln verteilen werden.

Nicht weniger revolutionierend sind die Anwendungen der Supraleitung in der Meßtechnik, wo sie uns die Möglichkeit eröffnet, die Empfindlichkeit für viele Beobachtungen um Größenordnungen gegenüber dem zu steigern, was mit normalleitenden Stromkreisen erreicht werden konnte. Supraleitende Schalt- und Speicherelemente können für große elektronische Rechenanlagen unter bestimmten Bedingungen entscheidende Vorteile bieten.

Die Fülle von Anwendungen, von denen die meisten noch vor 10 Jahren ins Reich der „Science Fiction" verwiesen werden mußten, sind heute entweder Wirklichkeit (z.B. sehr große Magnete) oder werden ernsthaft und mit großem Einsatz studiert. Wir können im Rahmen dieses Buches nur versuchen, einen Eindruck zu vermitteln von der Vielzahl der Möglichkeiten und der dabei auftretenden Probleme. Dies soll die Aufgabe der folgenden Abschnitte sein.

## 9.1. Magnete

### *9.1.1. Wirtschaftlichkeit*

Die Anwendung der Supraleitung für den Bau von Magneten liegt besonders nahe. Ist das Magnetfeld erst einmal aufgebaut, so ist zu seiner Aufrechterhaltung im Prinzip keine elektrische Leistung mehr erforderlich. Dafür muß die ganze Spule auf Heliumtemperaturen (einige K) abgekühlt und bei diesen Temperaturen gehalten werden. Auch ein grober Vergleich zeigt, daß die supraleitenden Magnete für hohe Felder $B > 100$ kG schon in kleinen Räumen, etwa in einer Spule mit 4 cm innerem Durchmesser und 10 cm Länge,

wesentlich wirtschaftlicher werden als konventionelle Magnete mit Kupferspulen. Mittlere Felder von 20 bis 100 kG in Räumen von der Größenordnung von m$^3$, wie sie heute für die Elementarteilchenphysik und für die kontrollierte Fusion gebraucht werden, können überhaupt nur mit Supraleitern sinnvoll erzeugt werden.

Einige Zahlen lassen die Vorteile supraleitender Magnete deutlich erkennen. Wir gehen aus von einer Kupferspule (Bittermagnet) mit einem lichten Durchmesser von 4 cm und einer Länge von 10 cm. Um in ihr ein Feld von 100 kG aufrecht zu erhalten, benötigt man mindestens 5 000 kW elektrische Leistung, die vollständig durch Kühlwasser abgeführt werden muß. Dazu muß mindestens 1 m$^3$ Kühlwasser pro Minute durch den Magneten gepumpt und anschließend durch einen Kühlturm geleitet werden. Demgegenüber ist bei einem supraleitenden Magneten gleicher Größe die Leistung, die zur Aufrechterhaltung der tiefen Temperatur erforderlich ist, vernachlässigbar klein. Eine sehr viel detailliertere Abschätzung ist erforderlich beim Vergleich supraleitender Magnete mit sog. Kryomagneten, bei denen die Spule aus einem sehr reinen Material, z.B. Aluminium, hergestellt sein muß[1] und, zwar normalleitend bleibt, aber durch Abkühlung auf sehr tiefe Temperaturen einen drastisch kleineren Widerstand bekommt. In Abb.128 sind die ungefähren

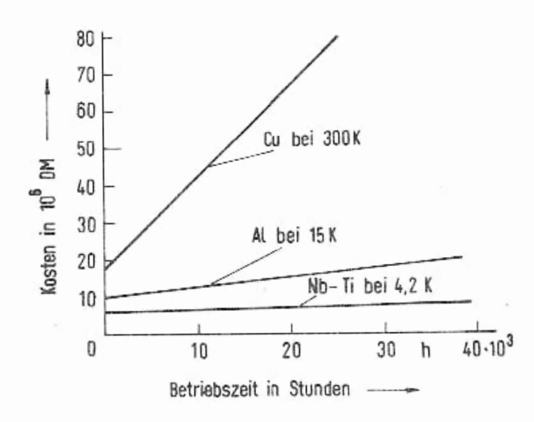



Abb. 128. Zum Vergleich der Kosten eines Magneten bei verschiedenem Spulenmaterial als Funktion der Nutzungszeit.
Feldstärke: 70 KG, Feldvolumen: ca. 8 m$^3$ (nach [152]).

Kosten für einen großen Magneten über die Nutzungszeit aufgetragen [152]. Dabei wird eine Feldstärke von 70 kG in einem Volumen von $2 \times 2 \times 2$ m$^3$ zugrunde gelegt. Supraleitende Magnete dieser Größenordnung werden heute bereits betrieben, andere sind in Konstruktion. Es wird deutlich, daß supraleitende Spulen auch Cryomagnete in ihrer Wirtschaftlichkeit merklich übertreffen.

Die offensichtlichen Vorteile haben in den letzten Jahren den Bau sehr großer Magnete ermöglicht. Die Abb.129 zeigt hier nur als ein erstes Beispiel den Magneten, der für das Argonne National Laboratory entwickelt und hergestellt wurde. Die beiden Spulen –

1 Da alle Arten von Gitterfehlern, also auch Verunreinigungen, einen temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand erzeugen, können nur sehr reine Proben die gewünschten kleinen Widerstände bei tiefer Temperatur erreichen.

eine davon zeigt das Bild während der Fertigstellung – haben einen inneren Durchmesser von 4,8 m. Das Magnetfeld beträgt 20 kG, wobei hier noch ein Eisenjoch von 1450 Tonnen verwendet wird. Die Spulen befinden sich in einem superisolierten Tank aus nichtrostendem Stahl, der mit flüssigem Helium gefüllt wird. Dieser Magnet wurde bereits im Dezember 1968 erfolgreich getestet, wobei Ströme von 1900 A (Sollstromstärke ist 2200 A) erreicht werden konnten [153].

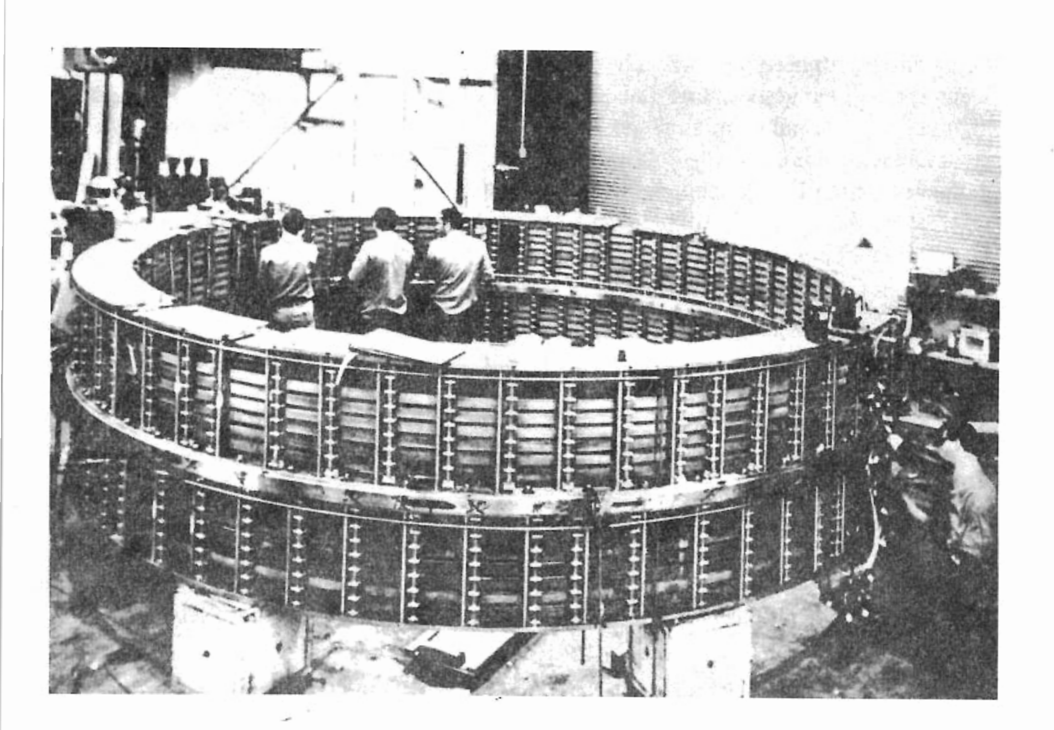


Abb. 129. Eine der beiden Spulen des Blasenkammermagneten für das Argonne National Laboratory (USA) während der Fertigstellung.

Alle oben beschriebenen Überlegungen bezogen sich auf Magnete, bei denen das Feld nach dem Einschaltvorgang konstant gehalten wird (Gleichfeldmagnete). Daneben ist man bemüht, auch supraleitende Magnete zu entwickeln, deren Feld zeitlich verändert werden kann. Hier spielen Verlustmechanismen im Zusammenhang mit der Änderung des magnetischen Flusses eine entscheidende Rolle. Geeignete Leiterstrukturen (siehe nächster Abschnitt), wie sie in jüngster Zeit entwickelt worden sind, lassen hoffen, daß die Verluste auch hier für wirtschaftliche Lösungen genügend klein gehalten werden können.

### *9.1.2. Stabilitätsprobleme*

Um eine möglichst wirtschaftliche Auslegung der Spulen zu erreichen, ist man bestrebt, hohe Belastungsströme für das supraleitende Material zu verwenden. Eine obere Grenze ist durch den kritischen Strom des jeweiligen Materials gegeben. In Abb.101 (s. Abschn.7.2) haben wir diesen kritischen Strom als Funktion des Magnetfeldes für einige technisch interessante Supraleiter dargestellt. Beim Bau supraleitender Spulen machte man nun die unangenehme Erfahrung, daß die an kurzen Drahtproben gewonnenen Werte bei weitem nicht erreicht werden konnten. Man nannte diese Erscheinung den Degradationseffekt. Es treten bereits bei Belastungsströmen, die um den Faktor 2 und mehr kleiner waren als der erwartete kritische Strom, Instabilitäten auf, die zur völligen Normalleitung der Spule führen konnten. Besonders bei großen Spulen bestand die Gefahr der Zerstörung, wenn die im Feld gespeicherte Energie nicht auf geeignete Weise abgeführt wurde. Da man bei gorßen Spulen unter allen Umständen auf einen sicheren Betrieb achten muß, blieb zunächst nur übrig, die Belastungsströme genügend klein zu halten und zur Erzielung der gewünschten Felder eben mehr supraleitendes Material zu verwenden. Der Degradationseffekt stellte für die Anfänge der Entwicklung supraleitender Magnete ein großes Handikap dar, besonders bei Magneten für hohe Felder.

Erst einige Jahre später, nämlich 1965, konnten diese Schwierigkeiten durch die Verwendung von „stabilisierten" Drähten weitgehend behoben werden [154]. Man hatte erkannt, daß die Instabilitäten durch Flußsprünge im supraleitenden Material hervorgerufen werden. Es reißen sich dabei durch irgendwelche Vorgänge, etwa Temperaturschwankungen oder Erschütterungen, beeinflußt ganze Flußbündel von ihren Verankerungen los und wandern unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft gleichsam sprunghaft durch das Material[1]. Durch diese rasche Bewegung ganzer Flußbündel wird viel Wärme erzeugt. Wenn diese Wärme nicht genügen rasch abgeführt werden kann, tritt eine Temperaturerhöhung ein, die den Supraleiter bereichsweise normalleitend werden lassen kann. Der dabei auftretende Normalwiderstand bedingt eine weitere Aufheizung, die zu einer Ausbreitung der normalleitenden Zone führt. So wird die ganze Spule instabil und geht – möglicherweise sehr rasch – in die Normalleitung über.

Die Stabilisierung erreicht man nun dadurch, daß man den Supraleiter mit einem möglichst niederohmigen Normalleiter, z.B. Kupfer oder Aluminium bedeckt. Ist der elektrische Kontakt zu dieser normalleitenden Deckschicht gut – darauf kommt es entscheidend an –, so findet der Strom in der Spule für den Fall, daß bereichsweise Normalleitung auftritt, in der Deckschicht einen niederohmigen Kurzschluß. Die Erwärmung als Folge der aufgetretenen Normalleitung wird klein gehalten. Damit besteht eine Chance für solche kombinierten Leiter, nach einem Flußsprung wieder abzukühlen und supraleitend zu werden. Für genügend große Dicke des Normalleiters können auf diese Weise „vollstabilisierte" Leiter erhalten werden. Allerdings muß man eine Vergrößerung der Spule durch die normalleitenden Deckschichten in Kauf nehmen.

---

1 Beim Durchlaufen der in Abb.96 (s. Abschn.7.1) dargestellten Magnetisierungskurve sind offenbar einige solche Flußsprünge („flux jumps") aufgetreten und haben sich in unstetigen Änderungen der Magnetisierung bemerkbar gemacht.

In Abb. 130 sind diese Verhältnisse schematisch dargestellt [109]. Die ausgezogene Kurve *1* entspricht der idealen kritischen Stromdichte, wie sie für kurze Probenstücke gemessen wird (Abb. 96). Die gestrichelte Linie gibt die Stromdichte wieder, die aufgrund des Degradationseffektes für nichtstabilisierte Leiter nicht überschritten werden kann, ohne Instabilitäten zu erhalten.

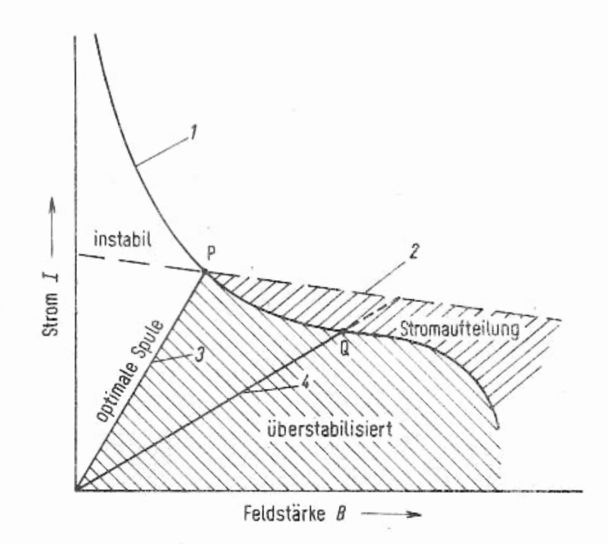



Abb. 130. Schematische Darstellung des Stabilitätsverhaltens von supraleitenden Magnetspulen.
Kurve *1*: Kritischer Strom; Kurve *2*: Normalmetall begrenzter Strom; P: Arbeitspunkt bei Optimierung der Spulengeometrie und voller Stabilität, Q: Arbeitspunkt bei Überstabilisation.

Für einen mit Normalleiter bedeckten Draht wird volle Stabilität dann erhalten, wenn der gesamte Strom im Normalleiter fließen kann und die dabei entwickelte Wärme so gut an das Bad abgeführt wird, daß keine zu großen Temperaturen im Spulenmaterial entstehen. In diesem Falle wird der Supraleiter auch nach einem sehr großen Flußsprung wieder supraleitend. Der durch diese Bedingung festgelegte maximale Strom hängt natürlich von dem Widerstand $R$ des durch den Normalleiter bedingten Kurzschlusses und von der Wärmeableitung zum Heliumbad ab. Die Gerade *2* stellt diesen unter der Bedingung voller Stabilisierung maximalen Strom $I_r$ dar. Er nimmt mit wachsendem Feld ab, weil im allgemeinen der Widerstand des Normalleiters mit steigendem Feld zunimmt. Entscheidend für diesen Maximalstrom $I_r$ – man nennt ihn auch „normalmetallbegrenzten" oder „minimum propagating" Strom – ist die Güte des elektrischen Kontaktes zwischen dem Supraleiter und dem Normalmetall. Nach der Möglichkeit, solche kombinierten Leiter guter Qualität herzustellen, sind die verschiedenen Hochfeldsupraleiter technisch zu beurteilen. Darauf werden wir gleich zurückkommen.

Eine optimale Spulenkonstruktion, für die gerade volle Stabilisierung gewährleistet sein und der gesamte Strom im ungestörten Fall durch den Supraleiter fließen soll, wird durch die Gerade *3* repräsentiert. Das Magnetfeld ist zum Strom proportional $(B = \mu_0 \frac{nI}{l})$. Der maximale Strom wird durch den Schnittpunkt der Kurven *1* und *2* gegeben. In diesem Arbeitspunkt P fließt für den ungestörten Fall aller Strom durch den Supraleiter, gerade

mit der kritischen Größe $I_c$. Andererseits kann im Falle einer Störung der ganze Strom stabil durch den Normalleiter fließen.

Für sehr große Spulen möchte man gerne noch eine größere Sicherheit haben. Es könnte z.B. sein, daß durch eine Bewegung der nicht ideal fixierten Leiter im Magnetfeld der Kontakt zwischen dem Supraleiter und dem Normalleiter etwas verschlechtert wird. Damit würde auch $I_r$ kleiner. Um auch für solche Fälle noch einige Sicherheit zu haben, werden sehr große Magnete mit einer Spulencharakteristik ausgelegt, die etwa der Kurve *4* in Abb.130 entspricht. Betreibt man die Spule mit dem kritischen Strom, Punkt Q, so wird die volle Stabilisierung auch noch bei einer Verringerung von $I_r$ aufrecht erhalten. Diese Spulen nennt man „überstabilisiert". Sie können auch mit Strömen betrieben werden, die im Bereich zwischen *1* und *2* liegen. In diesem Falle hat man eine Aufteilung des Stromes auf den Supra- und Normalleiter. Es tritt nun Spannung an der Spule auf, d.h. es muß eine elektrische Leistung zum Betrieb des Magneten aufgebracht werden. Insbesondere für die vorübergehende Erzeugung von Spitzenfeldern ist dieser Betrieb durchaus sinnvoll.

Die Anforderungen an die Stabilität ergeben nun ganz neue Kriterien für die technische Brauchbarkeit von supraleitenden Materialien. In der Frühzeit der Entwicklung supraleitender Magnete wurden fast ausschließlich Niob-Zirkon-Legierungen mit einer Übergangstemperatur um 10 K verwendet. Diese Legierungen sind heute vollständig abgelöst worden von Niob-Titan-Legierungen mit einer ungefähren Zusammensetzung Nb + 50 Atom-% Ti[1] (Abb. 101). Dieses Material hat außer dem etwas höheren kritischen Feld entscheidende metallurgische Vorteile. Der Verbundleiter kann dadurch hergestellt werden, daß ein dicker Nb-Ti-Stab in einen Kupferklotz geeigneter Dimension eingebracht und das ganze Stück auf Drahtstärke herabgezogen wird. Auf diese Weise entsteht ein hervorragender Kontakt zwischen dem Supraleiter und dem Kupfer. Es werden Querschnittsverhältnisse 2:1 bis 10:1 zwischen Kupfer und Nb-Ti verwendet. Die Abb. 131 zeigt einige Leitertypen im Querschnitt.

Die Umhüllung mit Aluminium würde den großen Vorteil haben, daß der im Magnetfeld auftretende Zusatzwiderstand Sättigungscharakter hat und damit in hohen Feldern wesentlich kleiner bleiben kann als der von Kupfer. Die Abb. 132 zeigt dieses wichtige Verhalten der beiden Normalleiter Kupfer und Aluminium für jeweils einige Proben mit verschiedenem Restwiderstand im Magnetfeld null, also mit verschiedenem Störgrad [109]. Der sichtliche Vorteil des Al wird durch zwei Nachteile beeinträchtigt. Einmal ist es metallurgisch schwieriger einen Verbundleiter mit sehr gutem Kontakt auf der ganzen Länge herzustellen. Zum andern aber wirkt sich besonders bei großen Spulen die geringere mechanische Festigkeit des Al gegenüber Cu nachteilig aus, weil bei der Konstruktion der Spulen zur Aufnahme der sehr großen Kräfte im Falle der Al-bedeckten Leiter zusätzlich Stützkonstruktionen vorgesehen werden müssen. Eine nähere Diskussion solcher Detailfragen erscheint hier nicht sinnvoll, da die Entwicklung alle quantitativen Angaben schnell wertlos machen kann.

---

1 Eine geringfügige Variation der Zusammensetzung ergibt Unterschiede im kritischen Strom in der Weise, daß Ti-reichere Legierungen bei kleineren Feldern höhere, bei großen Feldern ($B > 50$kG) aber kleinere kritische Ströme haben [109].

Wir wollen deshalb im Zusammenhang mit geeigneten Leitermaterialien nur noch auf zwei Entwicklungen hinweisen, nämlich auf das $Nb_3Sn$ als Vertreter der Supraleiter mit besonders hoher Übergangstemperatur (s. Abschn. 1.2) und besonders hohem kritischen Feld (Abb. 79), und auf die Bündeldrähte („multicore wire"), d.h. Drähte mit sehr vielen feinen Supraleitern, die durch die Normalmatrix getrennt sind.

Die Nb-Ti-Legierungen haben ein maximales kritisches Feld bei $T = 0$ und $I = 0$ von ca. 130 KG. In Spulen können Felder von etwa 100 kG bei sinnvoller Strombelastung nicht

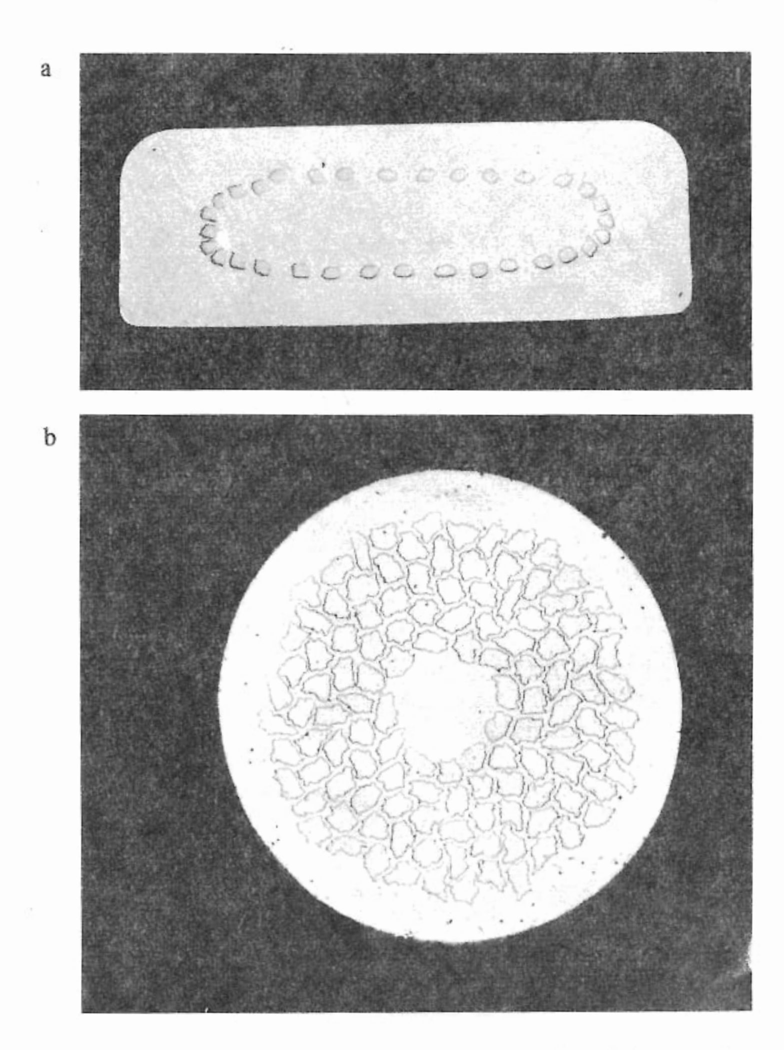



Abb. 131. a) Stark überstabilisierter Nb-Ti-Leiter in Cu-Matrix. 7 solche Bänder an der Flachkante elektronenverschweißt werden als Leitermaterial für den Blasenkammermagneten bei CERN verwendet. $I_c$ bei 50 kG (5 Tesla) beträgt 110 A. b) Filamentleiter aus Nb-Ti in Cu-Matrix. Diese Drähte können zu einer Litze verseilt werden. $I_c$ des einzelnen Leiters bei 5 Tesla beträgt 30 A (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Fa. Vakuumschmelze VAC, Hanau).

überschritten werden. Für höhere Felder könnte das $Nb_3Sn$ verwendet werden, dessen maximales kritisches Feld ($T = 0$ und $I = 0$) weit über 200 kG liegt. Leider ist das $Nb_3Sn$ metallurgisch sehr viel schwieriger zu handhaben als etwa die Nbi-Ti-Legierungen. Dennoch ist es gelungen, auf Trägerbändern, z.B. aus Nb oder Stahl $Nb_3Sn$-Schichten so aufzubringen und mit Normalleiter zu beschichten, daß diese Bänder zu Spulen (meist Pfannkuchenspulen) aufgewickelt werden können. Abb. 133 zeigt ein solches Band und gibt einen Eindruck von der Flexibilität. In Abb. 134 ist der kritische Strom für ein solches Band über

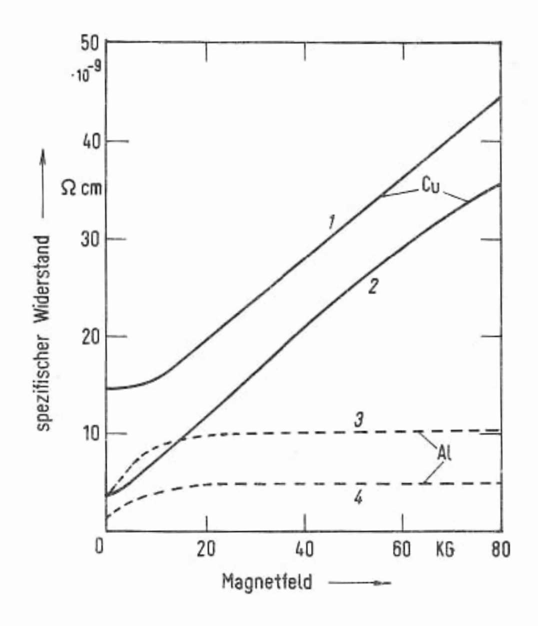



Abb. 132. Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes von Cu und Al im Magnetfeld
Cu–1: $\rho^* = 118$; Cu–2: $\rho^* = 462$; Al–3: $\rho^* = 720$; Al–4: $\rho^* = 1470$; $\rho^* = (R_{273} - R_n)/R_n$; $R_n$ = Restwiderstand bei 4 K (nach [109]).

dem Magnetfeld aufgetragen. Auch bei 150 kG können noch Ströme weit über 100 A verlustfrei durch das Band geschickt werden. Für Felder über 100 kG sind die $Nb_3Sn$-Bänder sehr vielversprechend. Sie haben aber den Nachteil einer gewissen Empfindlichkeit, insbe-

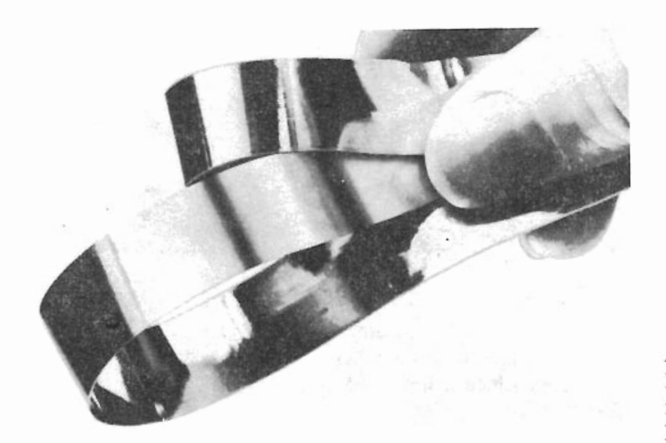


Abb. 133. $Nb_3Sn$ auf Stahl- oder Niobunterlage (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Fa. General Electric, USA).

sondere auch gegenüber mechanischer Beanspruchung durch die Feldkräfte, die bei den hohen Feldern extrem groß sein können. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß das $V_3Ga$ (Abb. 79) sehr gute Eigenschaften hat. Hier wird die Materialentwicklung in naher Zukunft zweifellos noch große Fortschritte machen können.

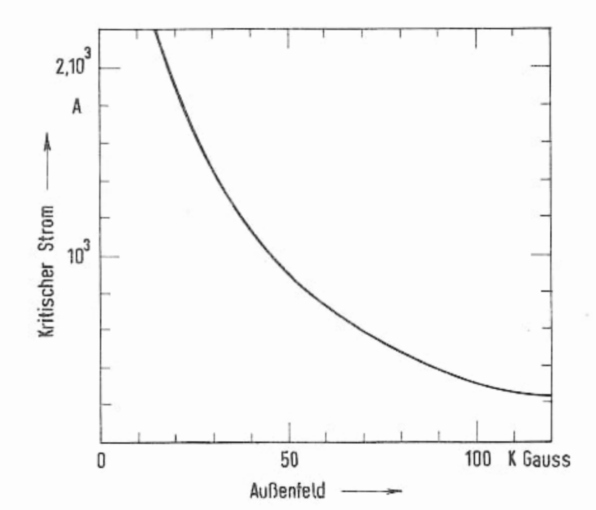



Abb. 134. Kritischer Strom eines $Nb_3Sn$-Leiters auf Stahl- bzw. Niobunterlage. Breite des Bandes: 12,7 mm (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Fa. General Electric, USA).

Die Bündeldrähte bieten einen anderen Vorteil. Sie haben eine „innere" Stabilität gegen Flußsprünge. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Neigung zu Flußsprüngen mit abnehmendem Durchmesser der supraleitenden Drähte abnimmt. Deshalb haben Bündeldrähte, bei denen ja jeder einzelne Supraleiter sehr dünn ist, diese innere Stabilität („intrinsic stabilitiy"), die sie besonders günstig für Magnete mit zeitlicher Varation des Feldes erscheinen läßt. Durch eine schwache Verdrillung der Bündeldrähte können die Eigenschaften bei veränderlichem Feld weiter verbessert werden (Abb. 131b). Neuerdings stellt eine Firma[1] Bündeldrähte her, bei denen jeder der 1045 Einzeldrähte aus Nb-Ti-Legierung mit einer Kupfer-Nickel-Schicht umgeben und so von der Kupfermatrix getrennt ist [155]. Diese Drähte haben besonders gute Eigenschaften auch bei zeitlich rasch veränderlichen Magnetfeldern. Zusammenfassend sei zu diesen Betrachtungen über die Stabilität nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nicht nur die Eigenschaften des Supraleiters sondern in entscheidender Weise auch die Auslegung der Kühlung Einfluß auf die Stabilität hat. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die mechanische Festigkeit der Wicklungen. Die großen Kräfte, die auf die Windungen bei den hohen Feldern wirken, können zu kleinen Verrückungen führen. Erfahrungsgemäß sind solche nicht gut mechanisch fixierten Wicklungen die Ursache für Instabilitäten und damit für einen starken Degradationseffekt.

---

1 Firma Imperial Metal Industries, England

### 9.1.3. Spulenschutz

Selbst bei Verwendung voll stabilisierten Materials und fehlerfreier Konstruktion der Spule können Ursachen eintreten (z.B. bei einem Gaseinbruch in das Kryostatenvakuum), die dazu führen, daß die Spule normalleitend wird. Dabei bricht das Magnetfeld zusammen und die gesamte im Magnetfeld gespeicherte Energie wird in Wärme umgesetzt. Bei großen Spulen ist diese Energie sehr beachtlich. Ein Magnetfeld von 50 kG in einem Raum von 1 $m^3$ enthält eine gespeicherte Feldenergie von $10^7$ Ws (ca. 2,8 kWh). Wenn diese Energie beim Eintritt der Normalleitung unkontrolliert in Wärme umgewandelt wird, kann dies zur völligen Zerstörung des Magneten führen.

Dabei können verschiedene Prozesse ablaufen. Einmal kann die momentane Erwärmung zu einem lokalen Aufschmelzen des Spulenmaterials führen, weil durch den Induktionsvorgang beim Zusammenbruch des Feldes sehr starke Ströme entstehen. Am Rande sei hier erwähnt, daß Induktionsvorgänge auch den gesamten Kryostaten gefährden können. Wenn nämlich in den Metallwänden des Kryostaten große Wirbelströme angeworfen werden, so treten dabei große Kräfte auf, die möglicherweise die zulässige mechanische Belastung überschreiten. Auf alle diese Probleme muß bei der Konstruktion supraleitender Magnete sorgfältig geachtet werden.

Ist der elektrische Widerstand der Spule im normalleitenden Zustand groß, so werden zwar die auftretenden Ströme klein bleiben, so daß eine Zerstörung durch Stromheizung vermieden wird. In diesem Fall werden aber während des Feldzerfalls sehr große Spannungen auftreten, die zu Überschlägen zwischen den Windungen der Spule führen können.

Um solche katastrophalen Folgen eines unbeabsichtigten Übergangs der Spule in die Normalleitung zu vermeiden, müssen besonders bei großen Spulen Schutzvorrichtungen eingebaut werden, die geeignet sind, die gespeicherte Energie möglichst rasch aus der Magnetspule auszukoppeln. Dies kann im Prinzip auf mehrerlei Weise geschehen. In Abb. 135 sind 3 Möglichkeiten durch die entsprechenden Ersatzschaltbilder dargestellt [152].

Eine naheliegende Möglichkeit gibt Abb. 135a. Die Magnetspule wird dabei mit einem Außenwiderstand $R$ verbunden. Ist dieser Widerstand $R$ groß gegen den Innenwiderstand $r$ der Spule, so wird beim Feldzerfall der überwiegende Teil der gespeicherten Energie $E$, nämlich der Anteil $E \cdot R/(R + r)$ im äußeren Widerstand in Wärme verwandelt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß nur wenig flüssiges Helium im Kryostaten verdampft. Der Nachteil dieser Lösung liegt in den hohen Spannungen, die während des Feldzerfalls auftreten, weil $R$ groß gegen $r$ sein muß. Spulen, die mit diesem System abgesichert werden, müssen besonders sorgfältig gegen innere Überschläge isoliert sein.

Eine verbesserte Variante dieses Verfahrens ist in Abb. 135b dargestellt. Hier wird die Spule in einzelne Bereiche unterteilt, die jeweils mit ihrem eigenen Schutzwiderstand verbunden sind. Dadurch wird die auftretende Spannung ebenfalls unterteilt. Extreme Spannungsspitzen werden vermieden.

In besonderen Fällen kann es auch günstig sein, alle gespeicherte Energie induktiv aus der Magnetspule auszukoppeln (Abb. 135c). Dazu muß man die Spule mit einem geschlossenen Leiter kleiner Selbstinduktion umgeben. Während des Feldzerfalls wird dann in diesem Leiter, etwa einem Kupferzylinder, die wesentliche Energieumwandlung erfolgen. Um

die Induktionsankopplung gut zu machen, muß dieser Leiter allerdings sehr dicht auf der Spule, d.h. im Heliumbad, angebracht werden. Der Nachteil ist nun, daß die gesamte Energie an das He-Bad abgegeben wird und damit zu einer sehr starken Verdampfung führt. Pro kWs werden etwa 250 Liter Heliumgas bei Normalbedingungen anfallen, was einer Verdampfung von ca. 0,35 Liter Flüssigkeit entspricht. Bei großen Spulen mit tausenden von kWs gespeicherter Energie wird man diese Induktionsauskopplung nicht verwenden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß keine hohen Spannungen an den Wicklungen auftreten.

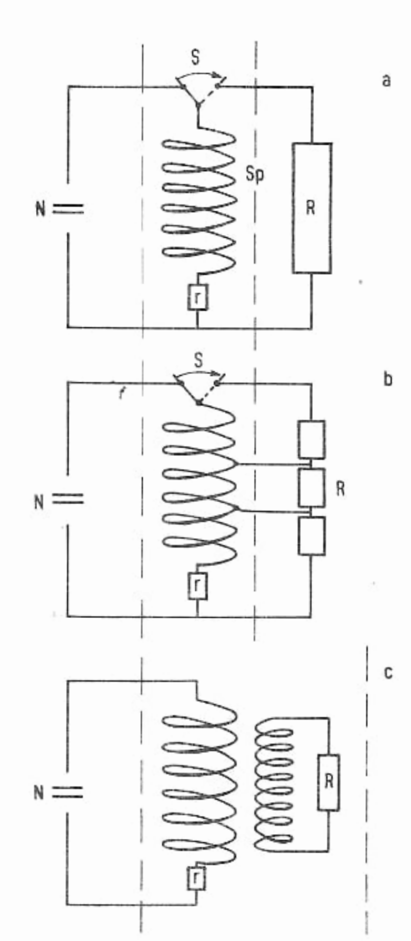



Abb. 135. Beispiele für elektrischen Spulenschutz. N = Stromversorgung, r = Innenwiderstand d. Spule, R = Schutzwiderstand, S = Schalter, der bei der Störung automatisch umgelegt wird. Die gestrichelten Linien fassen die Teile im He-Bad ein.

Wir wollen uns auf diese wenigen Beispiele beschränken, da es hier nur darum gehen kann, die prinzipiellen Fragestellungen aufzuzeigen. Jede große Spule muß in ihrer gesamten Konzeption einschließlich des Kryostaten individuell optimiert werden.

Ein beachtliches Konstruktionsproblem stellen die großen Kräfte dar, die an den Spulen für hohe Magnetfelder auftreten. So beträgt z.B. die Kraft, die zwischen den beiden Spulen des Blasenkammermagneten, der für das Argonne National Laboratory gebaut wurde (Abb. 129), auftritt, bei der vollen Feldstärke von ca. 18 kG 450 Tonnen. In dem für das

Europäische Kernforschungszentrum in Genf (CERN) vorgesehenen Blasenkammermagneten (Abb. 139) wird diese Kraft etwa 9000 Tonnen betragen. Dies erfordert sehr massive Stützkonstruktionen, die ihrerseits so ausgelegt sein müssen, daß sie auch beim Feldzusammenbruch keine überkritischen Kräfte etwa durch Wirbelströme erfahren.

Auch die Kraft, die bei Zylinderspulen an den Windungen radial nach außen angreift, ist für große Magnetfelder sehr stark. Bei einem inneren Spulendurchmesser von ca. 50 cm und einer Feldstärke von 50 kG beträgt dieser radiale Zug etwa 300 $kp/cm^2$. Die Spulenkonstruktion muß diese Kräfte aufnehmen können und darf ihrerseits das Magnetfeld nicht beeinflussen. Solange die mechanischen Stützelemente ganz im Kryostaten angeordnet sein können, sind die Lösungen konstruktiv nicht allzu schwierig. Beachtliche Probleme ergeben sich, wenn der Verwendungszweck des Magneten es erforderlicht macht, die Stützelemente aus dem Kryostaten herauszuführen. Die wegen der großen Kräfte sehr massiven Konstruktionen bedingen einen großen Wärmeeinstrom in den Kryostaten. Man wird versuchen, alle Halterungskonstruktionen so zu gestalten, daß die Materialien vorwiegend auf Zug beansprucht sind, um auf diese Weise mit den Querschnitten möglichst klein werden zu können.

Diese wenigen Beispiele sollten nur einen Eindruck davon vermitteln, welche konstruktiven Aufgaben beim Bau eines sicher arbeitenden, supraleitenden Magneten für hohe Feldstärken auftreten und gelöst werden müssen.

## *9.1.4. Anwendungen für supraleitende Magnete*

### 9.1.4.1. Forschungsmagnete

Die Industrie stellt heute schon eine große Zahl von kleineren Magneten mit Feldstärken bis zu etwa 80 kG serienmäßig her. Die Abb. 136 zeigt einige dieser Spulen. Sie finden mannigfache Anwendung hauptsächlich in der Festkörperphysik. Wir wollen nur an einem Beispiel kurz erläutern, welche Vorteile die hohen Magnetfelder bieten.

Ein wichtiges Hilfsmittel für die Aufklärung der Struktur von organischen Molekülen ist die sog. Kernspinresonanz. Man bringt dabei den zu untersuchenden Stoff in ein Magnetfeld. Im Feld können nun die Wasserstoffkerne wegen der Richtungsquantelung nur 2 Einstellungen ihres magnetischen Momentes zum Magnetfeld, nämlich entweder parallel oder antiparallel, einnehmen. Diese beiden Einstellungen unterscheiden sich in ihrer potentiellen Energie. Die Parallelstellung hat die kleinere potientielle Energie, d.h. man muß Arbeit aufwenden, um die Momente aus der Parallelstellung herauszudrehen. Der Energieunterschied der beiden Einstellungen ist proportional zum Magnetfeld:

$$\Delta E = 2\mu B \qquad (9\text{–}1)$$

$\mu$ = magnetisches Moment[1]; $B$ = Magnetfeld

1 Exakter sollte man sagen: Komponente des magnetischen Momentes in Richtung von $B$.

Über diese Zustände sind nun die Wasserstoffkerne eines organischen Moleküls verteilt. Dabei ist das energetisch günstigere Niveau etwas stärker besetzt. Abb. 137 zeigt diese Verteilung schematisch [156]. Strahlt man nun in dieses System eine elektromagnetische Welle mit der Quantenenergie $h \cdot \nu = \Delta E$ ein, so werden durch diese Strahlung Übergänge zwischen den Niveaus bei $E_1$ und $E_2$ angeregt. Da das untere Niveau stärker besetzt ist, werden mehr Übergänge pro Zeit von unten nach oben als umgekehrt erfolgen, d.h. die Strahlung wird absorbiert. Wenn man bei festgehaltenem Magnetfeld die Frequenz $\nu$ der Strahlung variiert, erhält man ein typisches Absorptionssignal bei der Resonanzfrequenz $\nu_R = \Delta E/h$ (Abb. 137b).

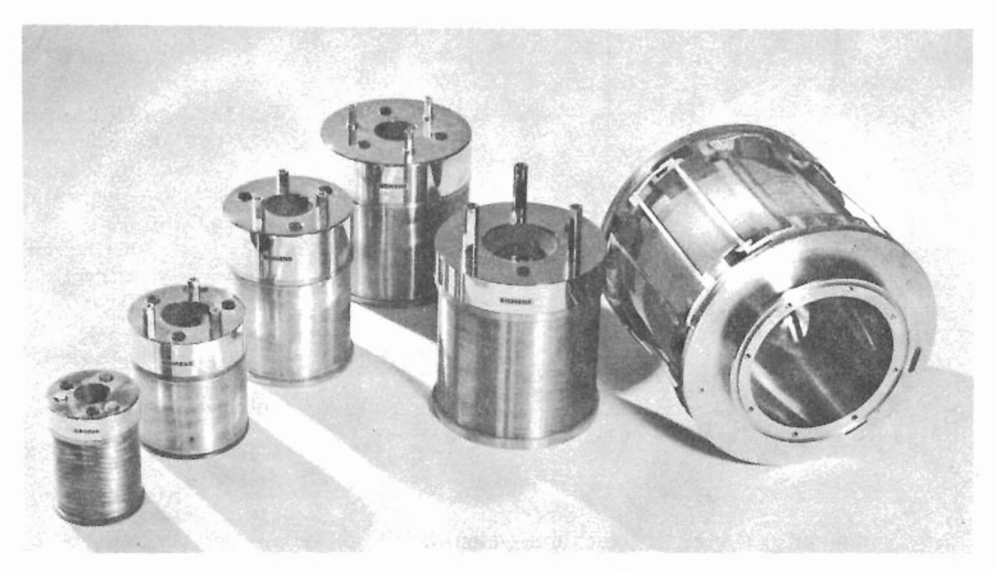


Abb. 136. Labormagnete mit supraleitenden Wicklungen (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Fa. Siemens, Forschungslaboratorium, Erlangen).

Entscheidend ist nun, daß die Wasserstoffkerne nicht nur das äußere Feld $B_a$, sondern auch ihre Umgebung spüren. Das führt dazu, daß die Resonanzfrequenzen für Wasserstoffkerne in verschiedener Umgebung, z.B. in $CH_3$- oder $CH_3O$-Gruppen eines organischen Moleküls, etwas verschiedene Resonanzfrequenzen haben. Man nennt diese Frequenzverschiebung „chemical shift". Mit der Kernresonanzmethode ist es also möglich, die Umgebung eines Wasserstoffkerns zu identifizieren. Diese Möglichkeit ist von großer Bedeutung für die Aufklärung der Struktur organischer Moleküle.

Nun ist die Auflösung der einzelnen Linien dann schwierig, oder unmöglich, wenn die Breite der Linien größer ist als ihr gegenseitiger Abstand auf der Frequenzachse. Man beobachtet dann nur ein großes unaufgelöstes Signal. Die Breite der Einzellinie wird außer von den Apparatekonstanten (z.B. der Homogenität des Magnetfeldes) durch die Wechselwirkung des betrachteten Kerns mit weiter entfernten Gruppen des Moleküls bestimmt.

Diese Wechselwirkung führt dazu, daß die Absorptionslinie einer bestimmten Protonengruppe wieder aus einer ganzen Anzahl von feineren Linien besteht und damit eine bestimmte Halbwertbreite hat.

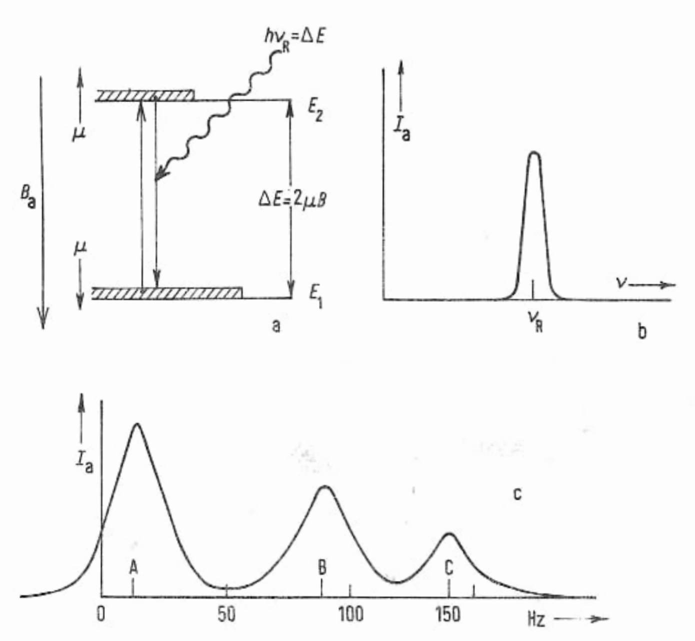



Abb. 137. Schematische Darstellung der Kernspinresonanz a) Termschema, b) Absorptionssignal, c) Spektrum des Äthylalkohols $C_2H_60$.
Die Linien A, B u. C entsprechen den Protonen der Gruppen $CH_3$, $CH_2$ und OH des $C_2H_60$-Moleküls. Die angegebene Aufspaltung wird bei 30,5 MHz mit einer Auflösung von ca. $10^6$ beobachtet (nach [156]).

Hier können nun große Magnetfelder eine wesentliche Verbesserung der Auflösung bringen. Die „chemical shift" ist proportional zum äußeren Magnetfeld, d.h. die Linien von verschiedenen Protonengruppen rücken mit steigendem Feld weiter auseinander. Dagegen ist die Aufspaltung durch die Wechselwirkung mit benachbarten Gruppen vom Außenfeld $B_a$ unabhängig, d.h. die durch diese Wechselwirkung bedingte Halbwertsbreite bleibt auch in hohen Feldern konstant. Damit wird es möglich, in hohen Feldern die Linien der verschiedenen Gruppen zu trennen und die „chemical shift" zu vermessen.

Die hohen Felder supraleitender Magnete bieten einen wesentlichen Fortschritt. Allerdings ist es notwendig, für diese hochauflösenden Resonanzspektrometer extrem homogene Felder am Ort der Probe zu haben. Jede Feldinhomogenität vergrößert die Halbwertsbreite der Linien. Es ist R. Richards von der Universität Oxford zusammen mit der Firma Oxford Instruments gelungen, einen supraleitenden Magneten für 75 kG zu bauen, dessen Feldinhomogenität im Probenvolumen (Kugel von 1 cm Durchmesser) kleiner als $2 \cdot 10^{-7}$ ist [155]. Mit diesem Magneten ist es möglich, Kernresonanzlinien aufzulösen, die sich in ihrer Frequenz nur um $\nu = 0{,}05\ s^{-1}$ unterscheiden, wobei die Meßfrequenz $2{,}7 \cdot 10^8\ s^{-1}$ beträgt. Damit wird die hervorragende Auflösung von $5 \cdot 10^9$ erreicht[1].

[1] Die hohe Auflösung wurde an einer Lösung von 10 % Orthodichlorobenzol in $CCl_4$ demonstriert.

Da die Strukturaufklärung von organischen Molekülen für eine Fülle von Forschungsaufgaben, z.B. in der Biochemie, und für technische Anwendungen, z.B. von Kunststoffen, entscheidende Bedeutung hat, werden supraleitende Magnete hier zweifellos mehr und mehr Verwendung finden.

Eine weitere wichtige Anwendungsmöglichkeit für supraleitende Magnete in der Festkörperforschung soll hier nur erwähnt werden. Die besten Methoden zur Bestimmung der Quantenzustände von Elektronen in Metallen und Halbleitern verwendeten Magnetfelder. In diesen Feldern laufen die Elektronen aufgrund der Lorentz-Kraft auf Kreisbahnen. Die Ausmessung der Frequenz dieser Bewegung liefert Aussagen über charakteristische Parameter des Elektronensystems, z.B. über die effektive Masse der Elektronen[1]. Diese Umlaufsfrequenzen können aber nur bestimmt werden, wenn die Elektronen, grob gesprochen, wenigstens einen Umlauf innerhalb einer freien Weglänge, anders ausgedrückt in der Zeit zwischen zwei Stößen, ausführen. Da bei kleinen Feldern die Kreisbahnen groß sind, können derartige Untersuchungen nur an sehr reinen Proben mit großer freier Weglänge durchgeführt werden. Bei Verwendung der hohen Felder supraleitender Magnete werden die Kreisbahnen kürzer, man kann nun auch Substanzen mit kleinerer freier Weglänge ausmessen. Dies bietet auch die Möglichkeit, bewußt Streuzentren einzubauen und ihren Einfluß auf das Elektronensystem zu studieren. Auch hier werden in wachsendem Maße supraleitende Magnete zum Einsatz kommen.

Wir haben bisher nur von den Möglichkeiten im Rahmen der Festkörperforschung gesprochen. Ein großes Anwendungsgebiet für supraleitende Magnete, insbesondere auch für sehr große Magnete, eröffnet sich in der Hochenergiephysik. Hier werden heute schon Teilchen auf Energien von einigen 10 GeV (1 GeV = $10^9$ eV) beschleunigt. Es ist ein großer europäischer Beschleuniger im Bau mit dem Energien von 300 GeV und später vielleicht 600 GeV erreicht werden sollen. Diese hochenergetischen, geladenen Teilchen z.B. Protonen oder Deuteronen, müssen mit Hilfe von geeigneten Magnetfeldern auf ihren Bahnen gehalten werden. Dies ist etwas vereinfachend ausgedrückt umso leichter, je stärker die verfügbaren Magnetfelder sind. Insbesondere können bei konstanter Energie mit steigendem Magnetfeld die Durchmesser von Kreisbeschleunigern kleiner gemacht werden. Umgekehrt können bei gleichem Durchmesser mit steigendem Magnetfeld höhere Teilchenergien erreicht werden. Man plant deshalb schon heute die Ausrüstung des neuen großen Ringbeschleunigers so, daß gegebenenfalls supraleitende Magnete eingesetzt werden können. Da bei diesen Strahlführungsmagneten eine zeitliche Änderung des Magnetfeldes erforderlich ist, müssen Stabilitätsprobleme, wie sie in (Abschn. 9. 1.2) behandelt sind, gelöst werden. Schwach verdrillte Bündeldrähte lassen hier Lösungsmöglichkeiten erhoffen.

Supraleitende Magnete können auch für die Führung der Teilchenstrahlen nach dem Verlassen des Beschleunigers verwendet werden. Hier ist keine zeitliche Variation des Feldes erforderlich. Die Abb. 138 zeigt einen solchen Magneten. Es handelt sich um einen sog. Quadrupolmagneten, bei dem zwei langgezogene Spulenpaare (Länge ca. 1 m) gekreuzte

---

1 Eine Quantenbedingung für die Bewegung der Elektronen im Magnetfeld $B$, die nur bestimmte Bahnen erlaubt, führt auch zu charakteristischen Oszillationen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstandes als Funktion von $1/B$. Diese Oszillationen nennt man DeHaas-vanAlphen- bzw. Shubnikov-DeHaas-Effekt.

Magnetfelder erzeugen. Das maximale Feld beträgt 35 kG, der für die Teilchenfokussierung notwendige Feldgradient erreicht 3700 G/cm. Die Spule wird in einem Kryostaten untergebracht, der für die Strahlrohre eine warme Öffnung von 12 cm Durchmesser hat. Dieser Magnet zeigt sehr eindringlich, daß auch für sehr spezielle Zwecke heute schon supraleitende Magnete gebaut werden.

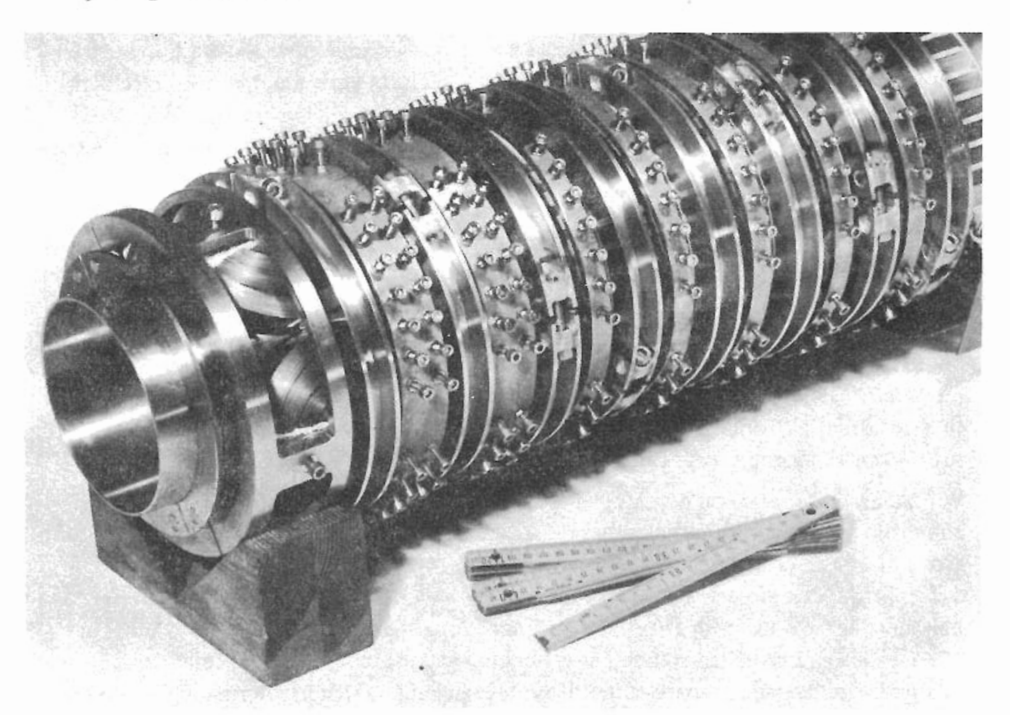


Abb. 138. Supraleitender Quadrupolmagnet mit $Nb_3Sn$-Wicklung. Länge 1 m, warmer Durchmesser 12 cm, maximales Feld 35 kG, Feldgradient 3,7 kG/cm (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Fa. Siemens, Forschungslaboratorium, Erlangen).

In Abb. 129 haben wir schon einen großen Blasenkammermagneten, der für das Argonne National Laboratory gebaut wurde, gesehen. In einer Blasenkammer wird die Spur eines hochenergetischen Teilchens dadurch sichtbar gemacht, daß sich in einer Flüssigkeit längs der Bahn infolge der lokalen Aufheizung durch die Ionisationsprozesse Bläschen bilden[1]. Ein angelegtes Magnetfeld krümmt die Bahn der geladenen Teilchen infolge der Lorentz-Kraft. Aus der Krümmung kann sowohl das Vorzeichen der Ladung, als auch bei bekannter Ladung der Impuls des Teilchens bestimmt werden. Bei den sehr großen Impulsen hochenergetischer Teilchen müssen große Magnetfelder verwendet werden, um ausmeßbare Bahnkrümmungen zu erhalten.

---

1 Für hochenergetische Teilchen nimmt der Wirkungsquerschnitt für Ionisation mit steigender Energie stark ab. Deshalb muß man Flüssigkeitskammern verwenden, um durch die größere Dichte genügend Ionisation für die Sichtbarmachung der Bahn zu erhalten.

Für das europäische Kernforschungszentrum in Genf, CERN, ist ein sehr großer supraleitender Blasenkammermagnet in Bau. Die Abb. 139 zeigt eine der 40 Pfannkuchenspulen während des Aufbaus. Der Magnet hat einen inneren Durchmesser von 4,7 m. Die beiden Spulen, die aus je 20 Pfannkuchenspulen bestehen, haben eine Länge von je 1,5 m und sollen in einem Abstand von 1,05 m stehen. Das magnetische Feld beträgt 35 kG. Die Kraft, die dabei zwischen den Spulen auftritt erreicht 9000 Tonnen. Betrieben werden die Spulen mit einem Strom von 5700 A. Das Gewicht des überstabilisierten Leiters mit einer Länge von 60 km beträgt 100 Tonnen, wovon der Supraleiter 3 Tonnen wiegt. Diese wenigen Zahlen demonstrieren schon deutlich den Umfang des Projektes.

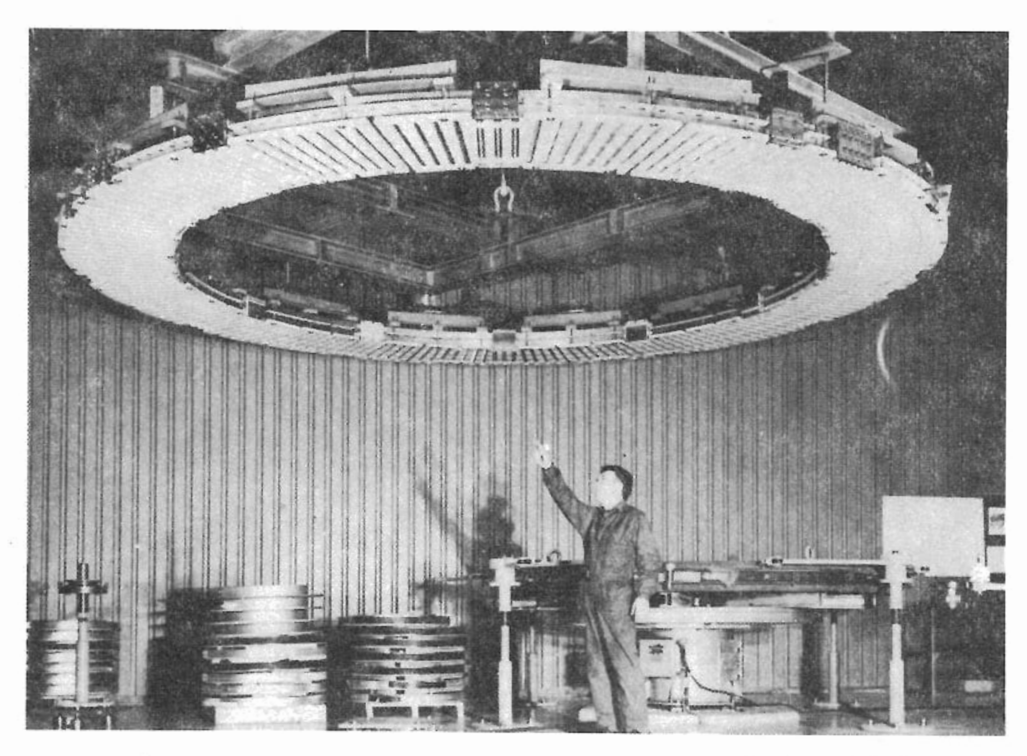


Abb. 139. Pfannkuchenspule des supraleitenden Blasenkammermagneten für das Europäische Kernforschungszentrum in Genf.
Einzelheiten im Text

Bei der Durchführung solcher Entwicklungen sind natürlich umfangreiche Testmessungen erforderlich. Die magnetischen Tests werden dabei ebenfalls mit supraleitenden Magneten durchgeführt. Als Beispiel zeigt Abb. 140 die eine Hälfte eines Testmagneten für 60 kG, der seit Anfang 1968 bei CERN arbeitet.

Alle diese Bilder sollen einen Eindruck davon vermitteln, daß der Einsatz kleiner und großer supraleitender Magnete in vollem Gange ist.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß für die Erzeugung höchster zeitlich konstanter Magnetfelder sog. Hybridmagnete entwickelt werden. Dabei wird mit einer großen supraleitenden Spule ein Feld von etwa 150 kG erzeugt. Im Inneren dieser Spule kann dann ein konventioneller Kupfermagnet (Bitterspule) für weiter 150 oder 200 kG eingesetzt werden. Damit kann man mit nicht zu großen elektrischen Leistungen Felder von 300 kG erreichen.

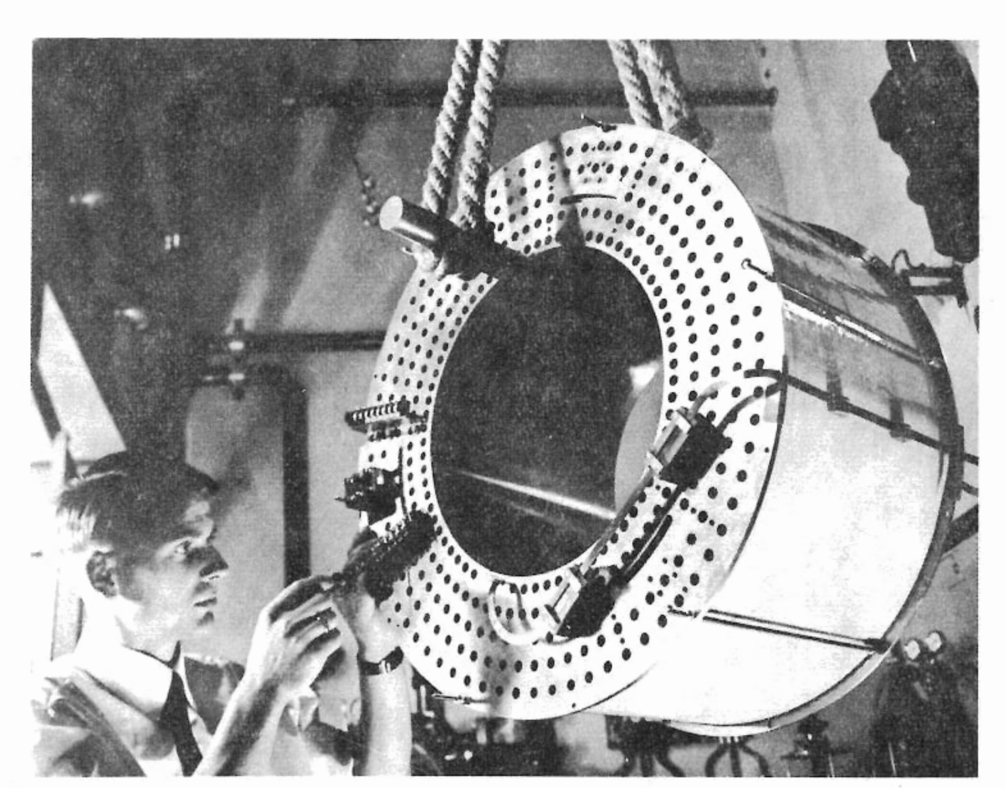


Abb. 140. Halbe Spule eines Testmagneten für 60 kG. Seit Januar 1968 bei CERN in Betrieb (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Fa. Siemens, Forschungslaboratorium, Erlangen).

### 9.1.4.2. Magnete für die Energieumwandlung

Die Sicherung einer ausreichenden Energieversorgung ist eine der wichtigsten Aufgaben unserer Zeit. Der rasch steigende Bedarf erfordert den Einsatz neuer Energiequellen und neuer Techniken. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der thermonuklearen Fusion zu. Bei diesem Prozess werden im Prinzip Wasserstoffkerne zu einem Heliumkern vereinigt (siehe Einleitung). Da die Energietönung dieses Prozesses sehr groß ist, und außerdem Wasserstoff in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung steht, würde die kontrollierte Fusion das Energieproblem der Erde für alle denkbare Zukunft lösen.

Die Schwierigkeiten, die auf dem Weg zu einem Fusionsreaktor überwunden werden müssen, sind sehr groß. Um die energieliefernden Prozesse einzuleiten, muß man Wasserstoffgas auf Temperaturen von mindestens einigen 10 Millionen Grad erhitzen. Dieses heiße Plasma, das praktisch nur noch aus Wasserstoffkernen[1)] und Elektronen besteht, kann man natürlich nicht in materiellen Gefäßen zusammenhalten. Da es sich aber um geladene Teilchen handelt, können die Bahnen durch ein Magnetfeld gekrümmt werden. Deshalb ist es möglich, durch genügend hohe Magnetfelder mit geeigneter Geometrie die geladenen Teilchen trotz ihrer hohen Geschwindigkeit in einem Reaktionsraum zusammenzuhalten. Die erforderlichen Magnetfelder sind so groß, daß sie wirtschaftlich sicher nur mit supraleitenden Magneten erzeugt werden können.

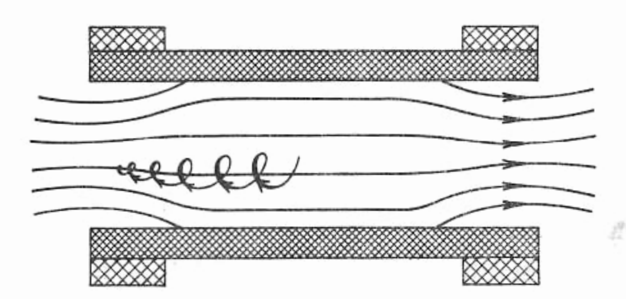


Abb. 141. Schematische Darstellung einer magnetischen Flasche. Die dick ausgezeichnete Kurve gibt einen Eindruck von der Bahn eines geladenen Teilchens.

Eine besonders einfache Konstruktion stellt die „magnetische Flasche" dar. Ein Prinzipbild zeigt Abb. 141. Entscheidend ist, daß das Magnetfeld an den Enden der Spule stark anwächst. Dies wird durch Zusatzspulen erreicht. Die Teilchenbahnen werden jetzt Schraubenlinien, die bei Annäherung an die Spulenenden immer kleineren Durchmesser erhalten. Bei dieser Bahn nimmt die Energie der Bewegung längs der Spulenachse ab, die senkrecht zur Spulenachse dagegen zu. Dies kann folgendermaßen verstanden werden: Der Ringstrom, den das um die Feldlinien umlaufende Teilchen darstellt, hat ein magnetisches Moment antiparallel zum Magnetfeld. Dies folgt aus der Lenzschen Regel. Der Ringstrom verhält sich also wie ein Diamagnet, d.h. er erfährt im inhomogenen Feld eine Kraft in Richtung der Gebiete kleiner Feldstärke. Da das Feld der magnetischen Flasche zum Spulenende hin zunimmt, werden die Elektronen von diesen Enden abgestoßen, ihre Bewegung wird abgebremst und schließlich in eine Bewegung zur Spulenmitte hin umgekehrt. Man spricht auch von einem magnetischen Spiegel. Je größer nun die erreichbaren Felder und besonders die Feldgradienten am Ende der Spule sind, umso besser ist der Einschließungseffekt. Nur supraleitende Magnete lassen hoffen, die erforderlichen Feldstärken und Feldgradienten stationär zu erreichen.

Leider ergibt die einfache Geometrie der in Abb. 141 dargestellten Anordnung noch keinen stabilen Einschließungseffekt. Wir können damit zwar die geladenen Teilchen durch die anwachsende Feldstärke von den Enden der Spule zurückhalten. Für seitliche Bewegungen dagegen ist diese Feldkonfiguration nicht stabil. Man müßte Konfigurationen erfinden,

---

1 Man verwendet das Isotop Tritium, dessen Kerne aus einem Proton und zwei Neutronen bestehen.

die in allen Richtungen eine ansteigende Feldstärke liefern. Mit zusätzlichen Windungen kann dies tatsächlich mehr oder weniger gut angenähert werden. Es sind viele verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen worden. Wir wollen hier nur eine erwähnen, bei der *eine* supraleitende Windung verwendet wird. Es ist dies eine Leiterkonfiguration, deren Geometrie der Naht eines Tennisballes gleicht. Man spricht deshalb auch von einer „baseball"-Spule [157]. Die Abb. 142 zeigt die Geometrie der Strombahn. Sie besteht aus einem stabilisierten Nb-Ti-Leiter. Mit einem Strom von 2400 A wird in den magnetischen Wänden ein Feld von ca. 20 kG erzeugt. In der Nähe des Leiters ist das Feld etwa 75 kG stark. Die Kraft, die dabei zwischen den Schleifen auftritt, beträgt 450 Tonnen. Diese Kraft muß von den Stützkonstruktionen aufgenommen werden. Die Abb. 142b gibt einen Eindruck von der Größe und Kompaktheit dieses Baseballmagneten. Da auch die Einschußbedingungen für das Wasserstoffgas bei dieser Geometrie sehr günstig sind, ist dieser Vorschlag ein sehr orgineller Beitrag zur Lösung der Stabilitätsfragen.

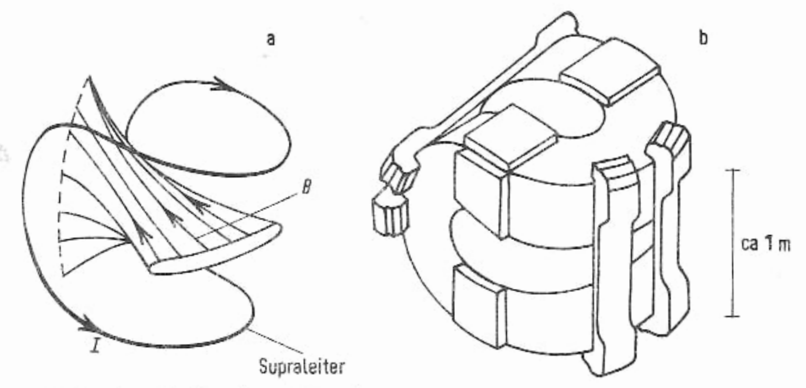



Abb. 142. Baseball-Spule und Stützkonstruktion (schematisch) des Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, California (nach [157]).

Eine andere Möglichkeit der Energieumwandlung, bei der hohe Magnetfelder in großen Räumen erforderlich sind, bieten die sog. magnetohydrodynamischen Generatoren (MHD-Generatoren). Hier wird ein Gas durch die Verbrennung eines Kraftstoffs oder durch einen Hochtemperaturreaktor erhitzt und durch eine Düse getrieben. Zur Erhöhung der Ionisation wird ein Alkalimetall in geringer Konzentration zugesetzt. Dieser heiße Gasstrahl mit einer durch die Temperatur festgelegten Konzentration an Ionen und Elektronen strömt nun durch einen Raum, in dem ein möglichst hohes Magnetfeld aufrechterhalten wird. Dabei werden die Ionen und Elektronen im Magnetfeld abgelenkt und erzeugen zwischen den Abnahmelektroden eine elektrische Spannung, ganz analog zur Hallspannung, die in der Metall- und Halbleiterphysik wohlbekannt ist.

Bei einem Abstand $D$ der Auffangelektroden von 0,1 m und einer Geschwindigkeit der Ionen von 400 m/s erhält man in einem Feld von 50 kG eine Spannung von 200 V. Die elektrische Leistung, die abgeführt werden kann, hängt natürlich vom Volumen und der Gasstromdichte ab. Berechnungen haben ergeben, daß bei einem Feld von 50 kG über eine Länge von 6 m und einem Durchmesser von 1 m etwa 40 MW ($= 4 \cdot 10^4$kW) erzeugt werden können.

Solche MHD-Generatoren können für Spitzenlastkraftwerke eingesetzt werden. Sie haben den Vorteil eines sehr raschen Anlaufs. Inwieweit dabei supraleitende Magnete, die natürlich wegen ihrer hohen Feldstärke sehr günstig wären, eingesetzt werden können, ist eine rein ökonomische Frage.

Ein anderer Vorteil der MHD-Generatoren mit supraleitenden Magneten liegt in dem relativ geringen Gewicht pro MW Leistung. Dieser Vorteil kann für spezielle Zwecke z.B. in der Luft- und Raumfahrt entscheidend sein. Deshalb werden für solche Zwecke MHD-Generatoren mit einer Leistung von 2–5 MW sehr eingehend diskutiert [152].

### 9.1.4.3. Magnetische Lagerungen und Abschirmungen

Der schwebende Magnet in Abb. 7 ist ein einfaches Beispiel für eine magnetische Lagerung oder Aufhängung eines Gegenstandes, hier eines permanenten Magneten, mit Hilfe eines Supraleiters. Natürlich ist es auch möglich, einen Supraleiter in einem geeigneten Magnetfeld schweben zu lassen. Entscheidend für die Möglichkeit, stabile Konfigurationen zu finden, ist das diamagnetische Verhalten des Supraleiters[1]. Wegen der Feldverdrängung in der Meissner-Phase erfährt jede Oberfläche eines Supraleiters, zu der ein Außenfeld $B_a$ parallel liegt, einen ins Innere des Supraleiters gerichteten Druck $p$, der gegeben ist durch[2]:

$$p = \frac{B_a^2}{2\mu_0} \qquad (9\text{–}2)$$

$p$ = Druck in Großdyn/m²; $B_a$ = Außenfeld in V s/m²;
$\mu_0 = 4\,\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am

Für ein Außenfeld von 1000 G ergibt dies einen Druck von ca. 40 pond/cm².

Wir betrachten hier zunächst nur Anordnungen, bei denen der Supraleiter in der Meissner-Phase ist, d.h. der Verdrängungseffekt voll wirksam wird. Diese Anordnungen sind besonders geeignet für Lagerungen, bei denen der magnetisch aufgehängte Körper hohe Drehzahlen erreichen soll. Hier müssen nämlich eingefrorene Flüsse vermieden werden, da sie bei der Rotation zu Verlusten führen. Wenn keine eingefrorenen Magnetflüsse auftreten, können extrem reibungsfreie Lagerungen bis zu höchsten Drehzahlen erreicht werden. Die obere Grenze für die Drehfrequenz ist dann lediglich durch die mechanische Zerreißfestigkeit des rotierenden Materials begrenzt.

---

1 Auch Normalleiter können in einer geeigneten Feldkonfiguration schwebend gehalten werden. Dabei müssen allerdings hochfrequente Felder verwendet werden. Die durch diese Felder angeworfenen Wirbelströme verdrängen als Induktionsströme nach der Lenzschen Regel das äußere Hochfrequenzfeld, bedingen also diamagnetisches Verhalten. Dieses Schwebeverfahren wird bei dem tiegelfreien Schmelzen von Metallen verwendet.

2 Eine kleine Verrückung $\Delta x$ der Fläche $F$ senkrecht zum Feld $B_a$ liefert die Verdrängungsenergie $\Delta E_B = F \cdot \Delta x \cdot B_a^2/2\,\mu_0$. $B_a^2/2\,\mu_0$ stellt dabei die Kraft pro Fläche dar, mit der das Feld $B_a$ am Supraleiter angreift. Das ist aber gerade der auftretende Druck.

Das Wesentliche dieser Lagerungen wird an dem geometrisch einfachen Beispiel einer ebenen Platte deutlich. In Abb. 143 ist eine solche Anordnung dargestellt. Die supraleitende Platte A wird auf die supraleitende Spule Sp, in der ein Dauerstrom angeworfen ist, abgesenkt. Die supraleitende Spule hält den magnetischen Fluß $\Phi_d$ aufrecht, der durch die Öffnung der Spule geht. Dieser Fluß muß im Idealfall vollständig durch den Ringschlitz zwischen Platte und Spulenoberfläche gehen. Er wird dort ein Feld $B_d$ erzeugen, das bei kleinem Abstand $d$ und $R \gg b$ nahezu homogen ist und gegeben wird durch:

$$B_d = \Phi_d / 2\pi R \cdot d \tag{9–3}$$

Damit wird die Kraft auf die supraleitende Platte:

$$K = \frac{B^2}{2\mu_0} F \simeq \frac{\Phi_d^2 \cdot b}{2\mu_0 \cdot 2\pi R} \cdot \frac{1}{d^2} \tag{9–4}$$

Die abstoßende Kraft nimmt mit kleiner werdendem Abstand $d$ zwischen der Platte und der Spule mit $1/d^2$ zu. Sie wird begrenzt durch die Forderung $B_d < B_c$ für die Platte, da diese für $B_d > B_c$ in den Zwischenzustand (s. Abschn. 5.1.4) übergehen würde.

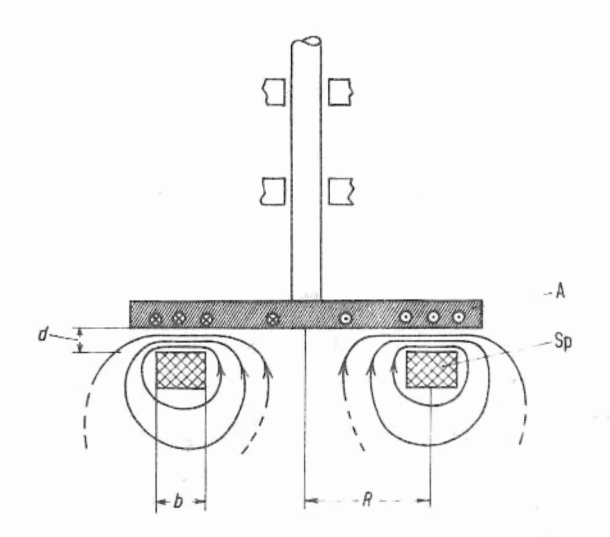



Abb. 143. Schematische Darstellung einer magnetisch gelagerten supraleitenden Platte. A = supraleitende Platte, Sp = supraleitende Spule mit eingefrorenem Fluß.

Mit diesem Prinzip lassen sich nun verschiedene Anordnungen finden, die eine stabile Lagerung in 1, 2 oder 3 Dimensionen ergeben. Die Abb. 144 zeigt nur zwei dieser Möglichkeiten [158]. Die Anordnung in Abb. 144a ergibt eine stabile Lagerung bezüglich einer Richtung. In Teilbild b ist die Verallgemeinerung auf 3 Achsen dargestellt. Der gelagerte Rotor ist nun eine Kugel [159].

Bei den Untersuchungen zur Stabilität heißer Plasmen, wie sie für die kontrollierte Fusion erforderlich sind, werden Anordnungen, die sog. Sphäratoren, gebaut, bei denen in einem torusförmigen Plasma ein supraleitender Ring mit einem Dauerstrom von mehreren $10^5$ A magnetisch aufgehängt ist.

Auch die Möglichkeit magnetisch gelagerter Züge wird sehr ernsthaft studiert. Dabei ist an folgendes Prinzip gedacht. In den einzelnen Wagen der Züge sind Magnete angebracht, die ein nach unten gerichtetes, genügend starkes Magnetfeld erzeugen. Die Gleitbahn des Zuges besteht aus aufgereihten Schleifen eines guten Leiters, z.B. aus Al-Draht. In Ruhe treten keinerlei abstoßende Kräfte zwischen den Magneten im Zug und der Gleitbahn auf.

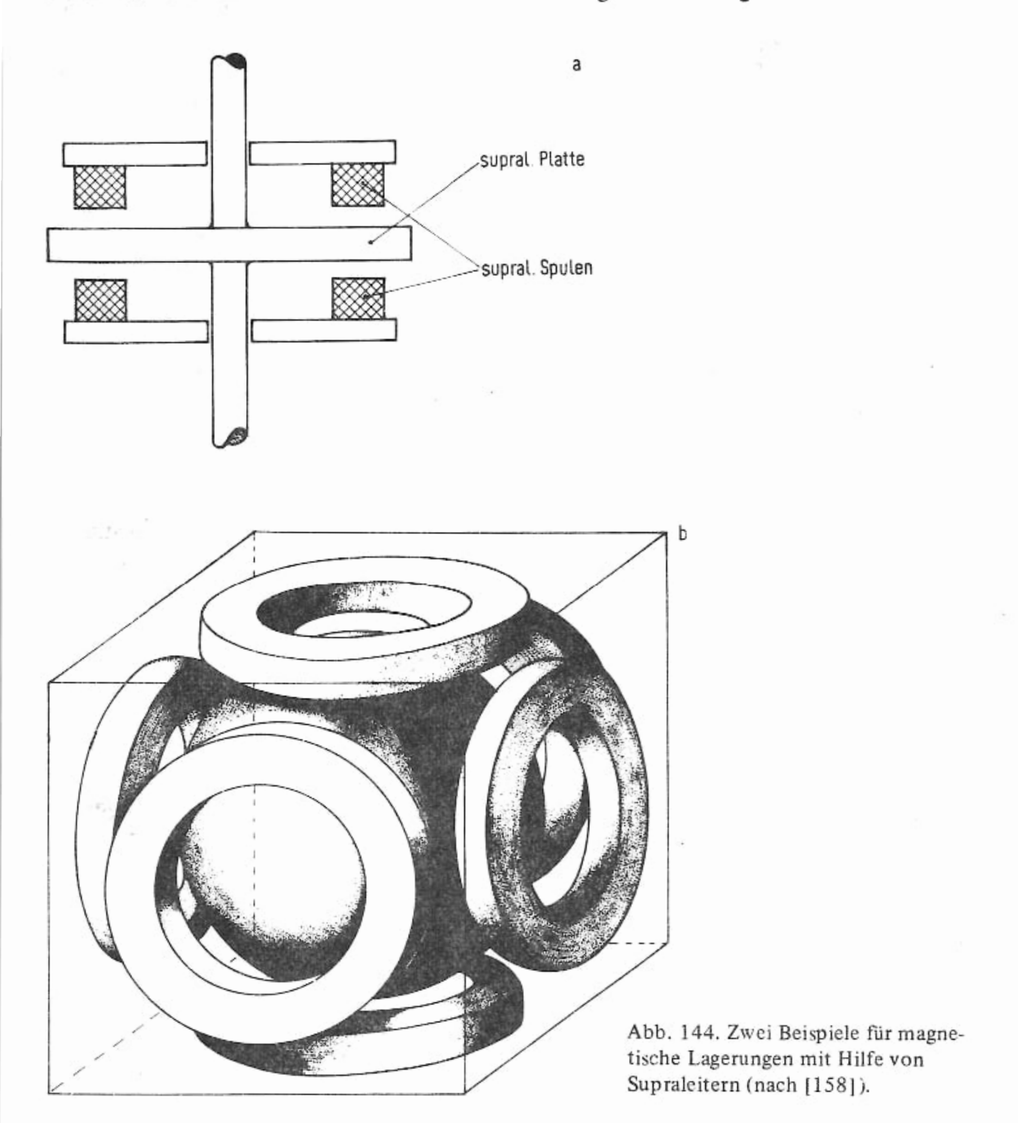



Abb. 144. Zwei Beispiele für magnetische Lagerungen mit Hilfe von Supraleitern (nach [158]).

Der Zug muß erst in konventioneller Weise auf eine bestimmte Geschwindigkeit gebracht werden. Bei der Bewegung treten zwischen den Magneten im Zug und den Leiterschleifen der Gleitbahn abstoßende Kräfte auf. Es werden in den Leiterschleifen Wirbelströme induziert, die nach der Lenzschen Regel ein Magnetfeld erzeugen, das dem primären Feld –

hier der Zugmagnete – entgegengesetzt gerichtet ist. Dieses Feld ergibt eine abstoßende Kraft. Wir können auch in Analogie zu den vorangehenden Ausführungen sagen, daß die Leiterschleifen der Gleitbahn sich wegen der Wirbelströme diamagnetisch verhalten.

Diese magnetische Aufhängung hat gegenüber der Lagerung auf Luftkissen einige wesentliche Vorteile der Regelung. Luftkissenfahrzeuge würden auch beim Passieren von Tunneln Schwierigkeiten bereiten. Da die notwendigen Felder nur etwa 10 kG betragen, ist es durchaus möglich, mit konventionellen Magneten zu arbeiten. Über diese Möglichkeiten existieren sehr weit fortgeschrittene Projektstudien. Inwieweit schließlich doch supraleitende Magnete wirtschaftlich sind, muß die detaillierte Kalkulation zeigen.

Sicher ist, daß die Anforderungen an den Verkehr innerhalb von dicht besiedelten Gebieten, wie etwa in Europa, Japan oder Teilen der USA in naher Zukunft schnelle Transportmittel mit Geschwindigkeiten von 400 bis 500 km/h dringend erforderlich machen. Magnetisch gelagerte Züge könnten dieses Verkehrsmittel sein,

Schließlich soll hier noch ein Projekt erwähnt werden, das die hohen Felder eines supraleitenden Magneten zur Abschirmung von Raumschiffen gegen die hochenergetische Strahlung des Weltraums benützt [160]. Die Bahnen der geladenen Teilchen, Protonen und Elektronen, werden im Magnetfeld gekrümmt. Die Krümmung ist natürlich bei gegebenen Feld um so kleiner, je höher der Impuls eines Teilchens ist. Für gleichartige Teilchen können wir auch sagen, je höher die Energie ist. Deshalb kann das Magnetfeld einer kurzen Spule nur einen bestimmten Raum abschirmen, der die Windungen der Spule schlauchartig umgibt und mit zunehmender Teilchenenergie kleiner wird. Sollten längere Raumflüge auch nur in Erdnähe verwirklicht werden, so dürfte diese Möglichkeit der Abschirmung eine entscheidende Rolle spielen.

### 9.1.4.4. Motoren, Generatoren und Energiespeicher

In konventionellen Elektromotoren und Generatoren werden zur Erzeugung der notwendigen Magnetfelder Spulen mit Eisenkernen verwendet. Dadurch wird die sinnvoll nutzbare Feldstärke festgelegt. Die Größe des magnetischen Feldes bestimmt ihrerseits bei vorgegebener Leistung das Volumen der Maschine.

Supraleitende Magnete gestatten es, sehr viel größere Magnetfelder zu erzeugen. Damit werden die supraleitenden Maschinen bei gleicher Leistung sehr viel kleiner. Für spezielle Anwendungen kann darin ein entscheidender Vorteil liegen. Der kältetechnische Aufwand für supraleitende Maschinen muß natürlich bei jeder Abschätzung der Wirtschaftlichkeit berücksichtigt werden. Sorgfältige Berechnungen haben aber gezeigt, daß die erforderlichen tiefen Temperaturen schon heute die Wettbewerbsfähigkeit auch für rotierende Maschinen nicht mehr gravierend beschränken.

Ein Elektromotor mit einer Leistung von ca. 2500 kW (3250 PS) wurde fertiggestellt und getestet. Der Motor läuft mit 200 U/min. Es handelt sich um eine Unipolarmaschine, bei der nur die felderzeugenden Spulen supraleitend sind. Das Prinzip einer solchen Maschine ist in Abb.145 dargestellt. Der Rotor ist aus keilförmigen Segmenten aufgebaut, die einen radialen Strom tragen können. Als Stromkontakte dienen Gleitbürsten. Im Mag-

netfeld erfährt der radiale Strom eine Lorentz-Kraft. Diese Kraft liefert das erforderliche Drehmoment auf den Rotor.

Dieses einfache Prinzip für einen Motor hat zunächst die Schwierigkeit, daß man zum Antrieb große Ströme bei kleinen Spannungen benötigt. Eine kleine Abschätzung kann dies unmittelbar zeigen. So beträgt die Spannung zwischen der Achse und der Peripherie des Rotors bei einem Durchmesser von 2 m, einer Umdrehungszahl von 200 U/min und einem homogenen Magnetfeld von 35 kG nur ca. 36 Volt. Für die vorgesehene Leistung von 2500 kW wären Ströme von ca. $6 \cdot 10^4$ A nötig, die nur sehr schwer über Gleitkontakt zu- bzw. abgeführt werden können. Die Einteilung des Rotors in Segmente ermöglicht es aber, die einzelnen Segmente in Reihe zu schalten und damit die Spannungen zu addieren. Es können auch mehrere Rotoren auf der Achse angeordnet und in Reihe geschaltet werden. Der Strom wird dann durch feststehende Scheiben P (bzw. Segmente) von der Peripherie zurück zur Achse geleitet (Abb.145). Diese Anordnung hat gleichzeitig den Vorteil, daß die Kraft nicht auf die Feldspule, sondern auf die in Ruhe befindlichen Platten P übertragen wird [161].

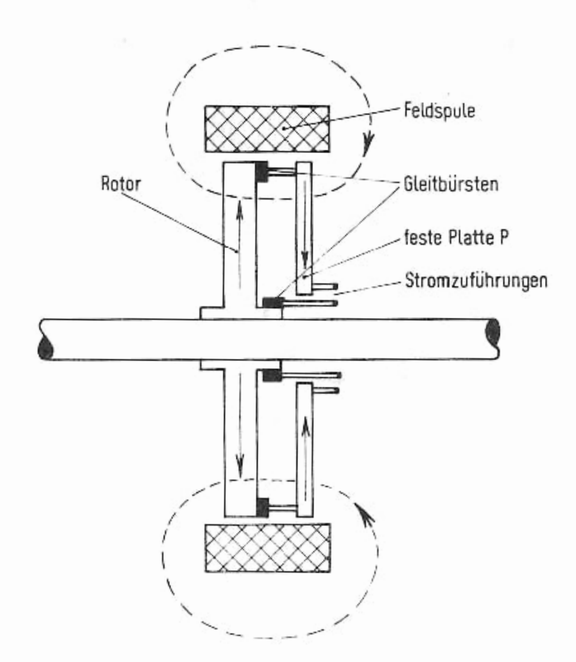



Abb. 145. Schematische Darstellung einer Unipolarmaschine.

Die Abb.146 zeigt das Kryostatengehäuse für die Feldspule des 2500 kW-Motors. Die Spule besteht aus einem vollstabilisierten Nb-Ti-Cu-Band und ist für eine Feldstärke von 35 kG ausgelegt. Der Motor wurde im November 1969 bei voller Leistung getestet [155]. Er wird für den Antrieb einer Kühlwasserpumpe der Fawley Power Station, England, verwendet werden.

Für Generatoren liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als dabei hohe Drehzahlen gewünscht werden. Auch hier sind detaillierte Studien über Realisierungsmöglichkeiten im Gange. Im Zusammenhang mit der Leistungsübertragung durch supraleitende Kabel

können sich für solche Generatoren ganz neue Perspektiven ergeben. Generell ist zu sagen, daß die Verwendung der Supraleitung bei der Energieerzeugung und -übertragung im gesamten System, und nicht allein in den Komponenten, betrachtet und gewertet werden muß. Durch die neuen Multicores-Drähte, die eine hohe Stabilität gegen Flußsprünge haben, sind auch Wechselstrommotoren und -generatoren wieder interessant geworden.

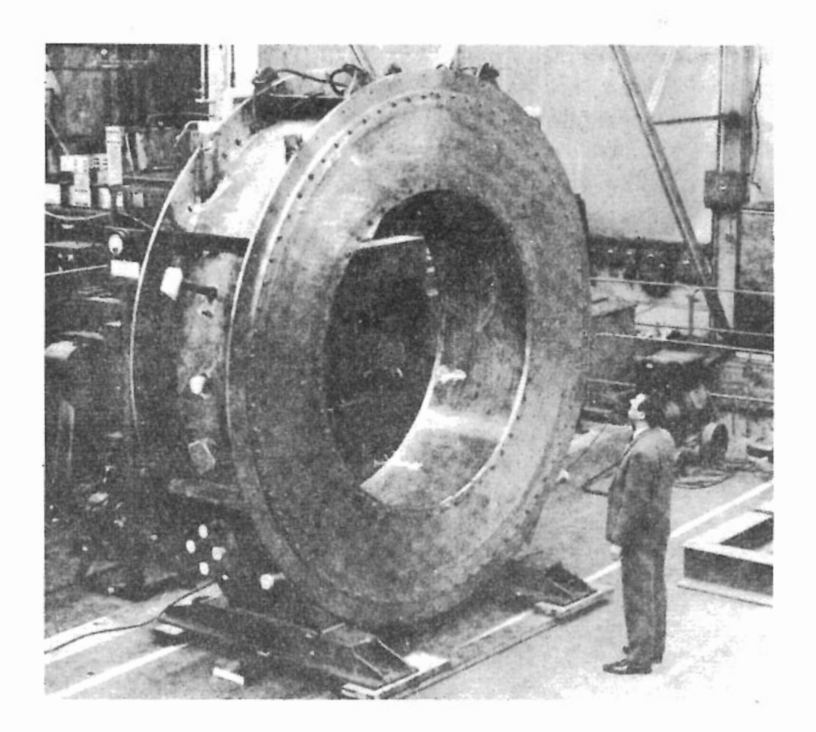


Abb. 146. Kryostatengehäuse der Feldspule eines supraleitenden Motors. Leistung: 2500 kW (nach [161]).
Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von Dr. Appleton.

Große supraleitende Spulen sind auch als Energiespeicher vorgeschlagen worden [162]. Solche Speicher müssen hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit verglichen werden mit Kondensatorbatterien einerseits und etwa mit Brennstoffzellen andererseits. Dabei ergibt sich, daß supraleitende Energiespeicher zur Zeit nur für sehr spezielle Anwendungen entscheidende Vorteile haben können. Das Gewicht pro gespeicherte Energie ist z.B. wesentlich kleiner als für Kondensatorbatterien, aber wesentlich größer als für Brennstoffzellen. Dafür kann die gespeicherte Energie, ähnlich wie bei Kondensatorbatterien, in sehr kurzen Zeiten abgerufen werden. Anwendungen auf diesem Gebiet müssen für jeden einzelnen Fall sehr sorgfältig kalkuliert werden.

### 9.2. Flußpumpen

Supraleitende Magnete werden häufig mit großen Strömen bis zu einigen tausend Amperes betrieben. Die Zuführungen für solche Ströme verursachen einen sehr großen Wärmeeinstrom in das He-Bad. Um diese Verluste zu vermeiden, hat man Möglichkeiten entwickelt, den Dauerstrom für die Erzeugung des Feldes in den supraleitenden Spulen durch Induktionsvorgänge anzuwerfen. Diese Anordnungen, die man allgemein als Flußpumpen bezeichnet, haben zwar keine besondere technische Bedeutung bekommen, sie sind aber als Beispiele für Induktionserscheinungen in Leiterkreisen ohne Ohmschen Widerstand sehr instruktiv. Einige Varianten dieser Flußpumpen sollen deshalb in diesem Abschnitt besprochen werden.

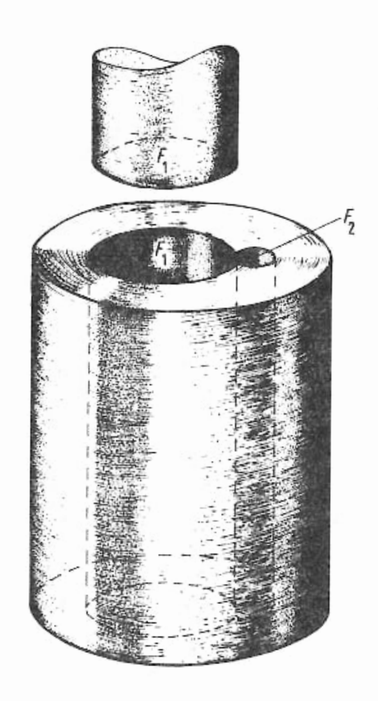



Abb. 147. Anordnung für eine einmalige Flußkompression. Zylinder und Kolben sind supraleitend. Die auftretenden Felder dürfen den kritischen Wert für die Flußerhaltung nicht überschreiten.

Wir beginnen mit einer Anordnung, die es gestattet, eine Verstärkung des magnetischen Flusses durch die Kompression auf eine kleinere Fläche zu erzeugen [163]. Die Abb.147 zeigt das Prinzip dieser Methode. In der gesamten Öffnung des supraleitenden Zylinders S sei ein magnetischer Fluß $\Phi$, etwa durch Abkühlen im Magnetfeld, eingefroren. Die Feldstärke $B$ ist gegeben durch:

$$B_1 = \Phi / F_g \tag{9–5}$$

wobei $F_g = F_1 + F_2$ die gesamte Fläche der Bohrung ist. Der supraleitende Zylinder hält nun, solange keine überkritischen Werte des Feldes erreicht werden, den Fluß in der Bohrung konstant. Wenn es also gelingt, diesen Fluß von $F_g$ auf $F_2$ zu komprimieren,

so muß dabei das Feld $B_1$ auf den Wert $B_2$ anwachsen, wobei $B_2$ gegeben ist durch:

$$B_2 \cdot F_2 = B_1 \cdot (F_1 + F_2) \tag{9–6}$$

oder

$$B_2 = B_1 \frac{F_2 + F_1}{F_2} \tag{9–7}$$

Um wirklich große Felder zu erhalten, müßten Supraleiter 3. Art verwendet werden. In diese Supraleiter dringt, wie wir in Abschn. 7.1 u.f. gesehen haben, der magnetische Fluß ein und kann bei Überschreiten der pinning-Kräfte auch durch den Supraleiter wandern. In diesem Falle gilt die Flußkonstanz nicht mehr. Der magnetische Fluß kann aus dem Zylinder entweichen. Diese einmalige Flußkompression in supraleitenden Zylindern hat keine technische Bedeutung erhalten[1]. Sie führt uns aber sehr unmittelbar zu einer Möglichkeit der Fluß*pumpe*. Wir können nämlich die Kompression wiederholen, wenn wir zwei getrennte Öffnungen 1 und 2 verwenden, deren Topologie (einfach- bzw. zweifachzusammenhängend) durch geeignete „Schalter" verändert werden kann [164].

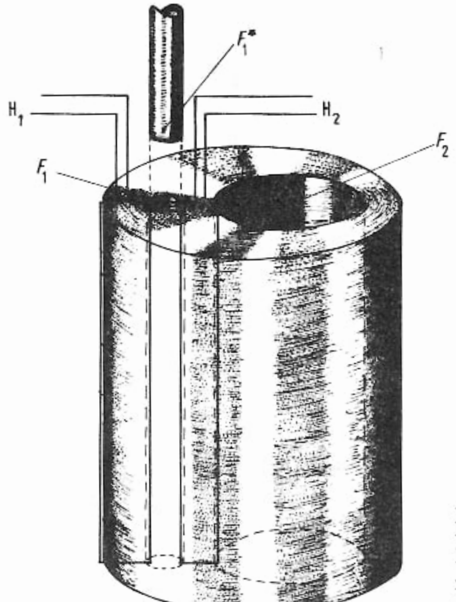



Abb. 148. Anordnung einer Flußpumpe mit wiederholter Flußkompression.
$H_1$ und $H_2$ sind Heizspulen, die es gestatten, den mehrfachen Zusammenhang der Öffnungen 1 und 2 aufzuheben.

[1] Die Flußkompression in normalleitenden Zylindern wird für die Erzielung extrem großer Magnetfelder angewendet. In einem möglichst gut leitenden Zylinder, z.B. aus Kupfer, wird ein Magnetfeld $B$ und damit ein Fluß $\Phi$ durch eine äußere Spule erzeugt. Nun wird der leitende Zylinder durch eine Explosion sehr schnell auf eine sehr viel kleinere Fläche zusammengedrückt. Dabei kann der magnetische Fluß wegen der im Leiter entstehenden Wirbelströme in der kurzen Zeit der Kompression nicht entweichen. Es können kurzzeitig (einige $10^{-6}$ s) Felder von einigen $10^6$ G erzeugt werden.

In Abb.148 ist dieses Prinzip dargestellt. Wir wollen nun durch wiederholte Flußkompression die große Öffnung 2 mit magnetischem Fluß füllen; die beiden Heizwicklungen $H_1$ und $H_2$ können den zweifachen Zusammenhang für die Öffnungen 1 und 2 mit den Flächen $F_1$ und $F_2$ aufheben, indem sie einen Teil des Mantels normalleitend machen. Diese Flußpumpe arbeitet nun in folgender Weise. Wir frieren in beiden Bohrungen ein Feld $B_0$ ein, indem wir in einem äußeren Feld $B_0$ abkühlen. Dann wird in einem ersten Schritt in die Öffnung 1 ein supraleitender Stempel eingeführt, dessen Querschnitt $F_1^*$ etwas kleiner ist als $F_1$. Der Fluß wird auf den Ringschlitz komprimiert und das Feld dabei erhöht. Nun schalten wir $H_2$ ein und verbinden damit die Öffnungen 1 und 2. Der magnetische Fluß „expandiert" in $F_2$. Ausschalten von $H_2$ stellt den zweifachen Zusammenhang für 2 wieder her. Damit ist der neue Fluß eingefroren. Nun wird durch Einschalten von $H_1$ der zweifache Zusammenhang von 1 aufgehoben. Der Stempel kann entfernt und ein Magnetfeld $B_0$ von außen in der Öffnung 1 erzeugt werden. Dann wird dieser Fluß wieder gefangen, indem man $H_1$ abschaltet und damit den zweifachen Zusammenhang wieder herstellt. Der Fluß in 1 kann erneut komprimiert und nach 2 expandiert werden. Eine Sättigung dieses einfachen Verfahrens wird erreicht, wenn der Fluß in 2 gleich wird dem komprimierten Fluß in 1 nach Einführen des Stempels. Mit einer solchen Flußpumpe konnte ein Feld von ca. 22 kG in einem Raum von mehreren $cm^3$ erhalten werden [164].

Wir haben diese sehr übersichtliche Flußpumpe etwas ausführlicher behandelt, weil das hier angewandte Prinzip einer ganzen Gruppe von Flußpumpen zugrunde liegt. Die Abb.149 zeigt wieder schematisch den Aufbau einer besonders einfachen Version dieser Flußpumpen [165]. Die Ähnlichkeit zu der in Abb.148 dargestellten Möglichkeit wird sofort deutlich. Wir haben zwei supraleitende Kreise 1 und 2 mit den Schaltern $S_1$ und $S_2$. In Kreis 2 liegt die Spule mit der großen Selbstinduktion $L$, während der Kreis 1 nur die kleine Selbstinduktion $l \ll L$ haben soll.

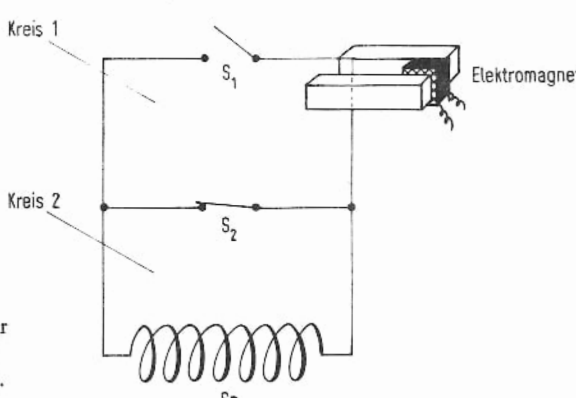



Abb. 149. Schematische Darstellung einer Flußpumpe zur Erzeugung von magnetischem Fluß in der Spule Sp (nach [165]).

Bei offenem Schalter $S_1$ wird magnetischer Fluß im Kreis 1 erzeugt (angedeutet durch den Magneten). Dann wird $S_1$ geschlossen. Für den Fluß im nun vollständig supraleitenden Kreis 1 gilt der Erhaltungssatz. Entfernt man den Magneten, so wird ein Suprastrom $i$

angeworfen, der gerade den Fluß konstant hält. Der Fluß in 1 mit dem Strom $i$ ist gegeben durch

$$\varphi = l \cdot i \tag{9–8}$$

Öffnet man nun den Schalter $S_2$, so muß der Strom die Kreise 1 und 2 umfließen; man kann auch sagen, der Fluß „expandiert" in den Kreis 2. Die Flußerhaltung, die nach wie vor gilt, weil ein vollständig supraleitender Kreis den Fluß umschließt, ergibt bei diesem ersten Schritt einen Strom $I$ in Kreis 2:

$$I_1 \cdot (L + l) = l \cdot i \tag{9–9}$$

Wir bezeichnen die Größen in Kreis 1 bzw. 2 mit kleinen bzw. großen Buchstaben.

Danach schließen wir $S_2$ und frieren damit den Fluß $\Phi_{(1)} = I_{(1)} \cdot L$ ein. Bei offenem $S_1$ können wir erneut den Fluß $\varphi$ in 1 erzeugen und durch Schließen von $S_1$ einfrieren. Die Expansion in 2 liefert dann:

$$I_{(2)} \cdot (L + l) = l \cdot i + L \cdot I_{(1)} \tag{9–10}$$

Daraus wird sofort ersichtlich, wie der Strom $I$ sich beim $n$-ten Schritt ändert. Es gilt:

$$I_{(n)} \cdot (L + l) = l \cdot i + L \cdot I_{(n-1)} \tag{9–11}$$

Man sieht hier unmittelbar, daß $I$ niemals größer werden kann als $i$, da für $I = i$ kein Zuwachs von $I$ beim Öffnen von $S_2$ eintritt. Der Strom $I$ nähert sich für $n \to \infty$ asymptotisch dem Wert $i$. Der Fluß in Kreis 2 kann dabei sehr viel größer werden als in Kreis 1, nämlich:

$$\left(\frac{\Phi}{\varphi}\right)_{n \to \infty} = \frac{L}{l} \tag{9–12}$$

Wir können also in der Tat mit einer solchen Anordnung Fluß in die Spule (Kreis 2) „pumpen". Bei vorgegebenem Fluß $\varphi$ wird $\Phi_{max}$ um so größer, je größer das Verhältnis $L/l$ ist.

Die andere Gruppe von Flußpumpen ersetzt die beiden Schalter $S_1$ und $S_2$ durch eine supraleitende Platte, in der durch den Pumpmagneten ein normalleitender Bereich erzeugt werden kann [166]. Mit diesem Bereich kann wie mit Hilfe der Schalter magnetischer Fluß in einen völlig supraleitenden Kreis gepumpt werden. Die Abb.150 zeigt einen solche Anordnung halbschematisch.

Der Stabmagnet wird von links kommend dicht unter der supraleitenden Platte P hindurch geführt. Die Platte muß aus einem Supraleiter bestehen, dessen kritisches Feld kleiner ist als das Feld vor der Stirnfläche des Magneten. Dann wird durch den Magneten ein normalleitender Bereich erzeugt, durch den Fluß geht, während die übrige Platte voll supraleitend ist. Auf diese Weise wird der magnetische Fluß in den Kreis K, der die Spule enthält, gebracht. Zieht man nun den Magneten einfach nach unten weg, so bleibt der

bestehende Fluß in dem völlig supraleitenden Kreis eingefroren. Es entsteht ein entsprechender Suprastrom in K. Dabei ist nun der magnetische Fluß ganz wesentlich auf das Innere der Spule beschränkt. Die Öffnung des Kreises K und das Spuleninnere hängen topologisch zusammen. Beim Wegziehen des Magneten bleibt der Magnetfluß zwar insgesamt konstant, wird aber in die Spule verlagert, weil hier die große Induktivität $L$ vorliegt.

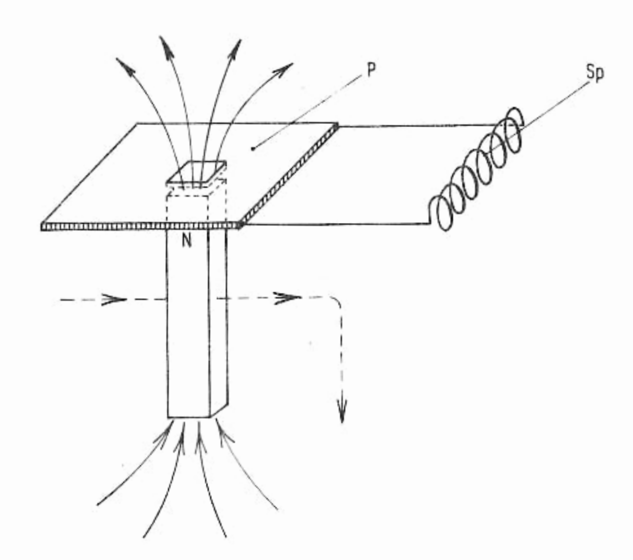



Abb. 150. Schematische Darstellung einer Flußpumpe mit supraleitender Platte anstelle der Schalter.
P = supraleitende Platte (kleines $H_C$),
Sp = Spule.

Der Magnet kann auch über die Berandung von K herausbewegt werden, wenn dabei der Rand völlig supraleitend bleibt, d.h. die Drahtschleife aus einem Material mit genügend hohem kritischem Feld besteht. Diese Möglichkeit führt zu Anordnungen, bei denen der Magnet rotiert. Bei jeder Umdrehung erhält der Kreis K einen Flußzuwachs. Auch diese Flußpumpe hat eine obere Grenze für den Fluß durch K. Der Strom, der den Fluß in K erzeugt, fließt durch die Platte P. Beim Durchgang des normalleitenden Bereiches durch die Platte muß nun dieser Strom umverteilt werden. Er fließt zunächst voll an der Vorderfront des normalleitenden Bereiches und muß nach dem Durchgang voll auf der Rückseite fließen. Bei dieser Umverteilung der Stromfäden in der Platte wird der Strom um einen bestimmten Bruchteil geschwächt. Der Strom durch P kann also nur so lange wachsen, solange diese Abschwächung kleiner ist als der Zuwachs beim Wegziehen des Magneten [167]. Der Strom wird auch hier asymptotisch einem Grenzwert zustreben. Experimente mit solchen Flußpumpen haben dieses Verhalten sehr gut bestätigt [168]. Es wurden mit technischen Versionen rotierender Flußpumpen Leistungen von ca. $10^7\,\mathrm{G} \cdot \mathrm{cm}^2/\mathrm{min}$ erreicht.

Um rotierende Teile in flüssigem Helium, d.h. bei der tiefen Temperatur zu vermeiden, kann das wandernde magnetische Feld auch durch feststehende Spulen erzeugt werden, die mit einer zeitlichen Verschiebung von Wechselstrom durch flossen werden. Es wird das gleiche Prinzip verwendet, mit dem man die Drehfelder in Elektromotoren herstellt. Auch solche Flußpumpen sind entwickelt und getestet worden.

Der Einsatz von Flußpumpen blieb bisher auf Einzelfälle beschränkt, weil die Pumpzeiten gerade für große Spulen, bei denen man an die Verwendung solcher Punpen denken könnte, einfach zu lange werden. Wäre man einmal aus technologischen Gründen, etwa bei der Herstellung des Supraleiters, gezwungen, Spulen für hohe Felder mit nur wenigen oder auch nur *einer* Windung (Hohlzylinder) herzustellen, so könnten die dafür erforderlichen Ströme von Millionen Amperes sicher nicht von außen zugeführt werden. Man müßte dann Flußpumpen zur Erzeugung der Ringströme verwenden.

## 9.3. Kabel für Leistungsübertragung

Der Energieverbrauch der Menschheit steigt exponentiell an. Man hat mit einer Verdopplung in jeweils 10 Jahren zu rechnen. Deshalb werden auch große Anstrengungen gemacht, um neue Energiequellen zu erschließen. Die Bedeutung der Supraleitung für die kontrollierte Fusion haben wir in Abschn.9.1.4.2 erwähnt.

Mit der steigenden Leistung werden auch die Übertragungsprobleme immer wichtiger. Die Kraftwerke gehen, um einen möglichst hohen Nutzeffekt zu erreichen, zu immer größeren Leistungen in einer Einheit über. Diese Leistungen in der Größenordnung von $10^3$ MW ($10^9$ Watt) müssen dann zum Verbraucher gebracht werden. Dabei sind in Verbundnetzen häufig auch große Entfernungen zu überbrücken. Dies geschieht heute überwiegend mit Hochspannungsfreileitungen, die mit einer Spannung von 380 kV arbeiten. Die feinere Verteilung erfolgt dann bei Spannungen von 110kV bis herab zu 20 kV.

Der wachsende Verbrauch macht es natürlich erforderlich, auch die Übertragungsnetze immer weiter auszubauen. Dabei ist man, zumindest in Ballungszentren, schon kaum mehr in der Lage, ständig neue Freileitungen anzulegen. Die Beeinträchtigung der Landschaft und insbesondere der Bodennutzung im Bereich einer Hochspannungstrasse lassen es immer nötiger erscheinen, die Leistungsübertragung auf Erdkabel zu verlegen. Hier wird für die Zukunft viel Entwicklungsarbeit und Investitionskapital erforderlich sein.

Natürlich denkt man dabei auch an die Verwendung der Supraleitung. Ein Leiter ohne Ohmschen Widerstand erscheint auf den ersten Blick gerade für Zwecke der Leistungsübertragung nahezu ideal. Grundsätzlich bietet die Supraleitung auch zweifellos neue und attraktive Möglichkeiten. Bei dieser Anwendung geht es aber in sehr viel stärkerem Maße als bei den supraleitenden Magneten um Fragen der Wirtschaftlichkeit. Wir haben wohlfunktionierende Netze mit Freileitungen, deren Kapazität bei gleicher Anzahl von Trassen sicherlich durch eine Erhöhung der Betriebsspannung noch erweitert werden kann. Wir haben für den Übergang zum Kabel, der zweifellos in Zukunft an vielen Stellen notwendig werden wird, andere Alternativen, etwa im öl- oder gasgekühlten Kabel bei Normaltemperatur oder im Kryokabel, das einen Normalleiter enthält, der mit flüssigem Stickstoff auf etwa 80 K gekühlt wird. Es ist jetzt entscheidend, in den nächsten Jahren durch gezielte Entwicklungsarbeit herauszufinden, ob die Verwendung von Supraleitern eine wirtschaftlich konkurrenzfähige Lösung für den Einsatz solcher Kabel in irgendeiner der angegebenen Spannungsebenen erlaubt.

Dabei sind sehr viele Parameter zu variieren und Nebenbedingungen, wie etwa die geforderten Überlasteigenschaften, zu berücksichtigen. Viele dieser Forderungen wirken sich

auch unmittelbar auf die Wahl eines geeigneten supraleitenden Materials oder auf Konstruktionsfragen aus. Wir können hier nur einige wenige dieser Fragen kurz umreißen, um dadurch wenigstens einen Eindruck von den anstehenden Problemen zu geben.

Vom Standpunkt der Verluste in der Leitung z.B. würde zweifellos die Übertragung mit Gleichstrom ideal sein. Wir können heute in Supraleitern 3.Art bei relativ kleinen Querschnitten Ströme von vielen tausend Amperes ohne jeden Verlust transportieren (s. Abschn.7.2). Solche Übertragungssysteme würden aber am Ein- und Ausgang eine Umformung von Wechsel- in Gleichstrom und umgekehrt erfordern. Dies zeigt sofort, daß solche Leitungen in überschaubarer Zukunft wohl nur für große Entfernungen und sehr große Leistungen wirtschaftlich sein werden. Hier müssen sie aber mit den relativ billigen Freileitungen in Konkurrenz treten.

In Ballungsräumen dagegen muß in Zukunft zweifellos mehr und mehr auf Kabel übergegangen werden. Hier könnte ein supraleitendes Kabel sehr viel leichter konkurrenzfähig werden. Dann allerdings müßte es sich wohl zunächst um ein Wechselstromkabel handeln, um die Anschlüsse an die derzeitigen Netze möglichst einfach zu gestalten. Bei dem Wechselstromkabel kommt es nun darauf an, die Verluste, die hier auch im Supraleiter prinzipiell vorhanden sind, möglichst klein zu halten.

Alle diese Fragen werden z.Z. bereits an mehreren Stellen der Welt sehr eifrig untersucht. Aus diesen Untersuchungen sind auch schon Konstruktionsvorschläge und Kostenabschätzungen hervorgegangen. Eine endgültige Entscheidung der Frage, ob ein supraleitendes Kabel wirtschaftlich eingesetzt werden kann, ist noch nicht möglich. Dazu fehlen einfach noch grundsätzliche Informationen, die erst erarbeitet werden müssen. Wahrscheinlich kann auch hier, wie bei den meisten tiefgreifenden Umstellungen, erst die Erprobung einer Prototypleitung unter normalen Betriebsbedingungen die genügend exakten Daten für eine wirklich stichhaltige Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erbringen.

Von den vielen Vorschlägen für Kabelkonstruktionen, die in den 60er Jahren entwickelt und untersucht worden sind, können hier nur einige wenige angegeben werden.

### *9.3.1. Gleichstromkabel*

Bei der Verwendung von Gleichstrom kann die Übertragung praktisch verlustfrei erfolgen. Sehr kleine Verluste treten lediglich bei Lastschwankungen und durch eine eventuell noch vorhandene Restwelligkeit auf. Von Gauster, Freemann und Long [169] wurde 1962 ein Kabel angegeben, das aus zwei getrennten Strängen besteht und bei ± 75 kV mit einer Stromstärke von 67 kA je Strang eine Leistung von $10^4$ MW über 1600 km übertragen soll. Der Aufbau dieses Kabels ist sehr einfach. Es besteht aus konzentrischen Rohren (Abb.151). Als Leiter wurde Niob vorgeschlagen. Mit der angenommenen Stromstärke würde bei einem Leiterdurchmesser von 67 mm eine Leiterdicke von nur 0,32 mm erforderlich sein. Die Aufteilung in zwei Stränge würde der für die Leistungsübertragung unbedingt erforderlichen Sicherheit Rechnung tragen. Fertigungstechnisch bringt dieses Kabel einige Schwierigkeiten, weil es aus kurzen Stücken von ca. 20 m Länge zusammengesetzt werden müßte, wobei die Verbindungen besondere Probleme aufwerfen. Diese Schwierigkeit haben alle Kabel an sich, die mit starren Rohren arbeiten.

Die Verwendung von extremen Supraleitern 3.Art, z.B. $Nb_3Sn$, würde es erlauben, die Stromstärken noch wesentlich zu erhöhen. Damit könnte bei gleicher Kabeldimension die Spannung abgesenkt oder die Leistung weiter erhöht werden. Von Garvin und Martisoo [170] wurde 1967 ein Kabel für eine Leistung von $10^5$ MW bei ± 100 kV und 500 kA über eine Entfernung von 1000 km diskutiert. Wenn man bedenkt, daß die gesamte derzeitige Leistung der Bundesrepublik ca. $6 \cdot 10^4$ MW beträgt, so muten Projekte, die von derartigen Leistungen ausgehen, noch etwas utopisch an. Sie sollen zur Zeit auch nur zeigen, daß bei der Übertragung von Leistungen dieser Größenordnung, sollten sie notwendig werden, das supraleitende Kabel sehr große Vorteile bietet, ja die einzige sinnvolle Lösung darstellen kann. Als grobe Richtzahl kann man wohl davon ausgehen, daß supraleitende Gleichstromkabel erst bei Leistungen über $2 \cdot 10^3$ MW und Entfernungen über 500 km konkurrenzfähig werden.

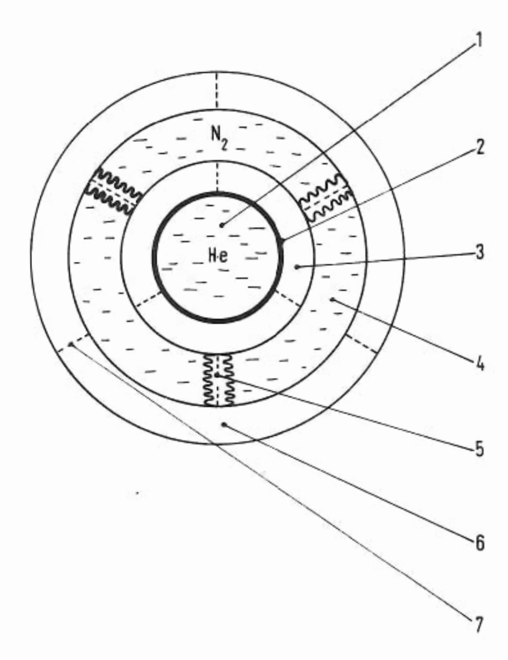



Abb. 151. Schematische Darstellung des Querschnittes eines supraleitenden Kabels.
1 fl. Helium; 2 Nb-Leiter auf Trägerrohr; 3 Vakuumisolation; 4 fl. Stickstoff; 5 elektrisch hochisolierende Stützelemente; 6 Vakuumisolation; 7 Stützkonstruktionen mit geringer Wärmeleitung (nach [169]).

Von entscheidender Bedeutung für jedes bei Heliumtemperaturen arbeitende Kabel sind natürlich die Kühlmittelkreisläufe. Auch hier existieren detaillierte Vorschläge. So erstaunlich dies angesichts der extrem niedrigen Temperatur von 4 K erscheinen mag, so kann doch wohl festgestellt werden, daß die Kühlung keine ernsten technischen Schwierigkeiten mehr bedeutet.

### *9.3.2. Wechselstromkabel*

Bei einem Wechselstromkabel müssen grundsätzlich gewisse Restverluste in Kauf genommen werden. Sie werden durch die nicht zu Paaren korrelierten Elektronen in dem bei Wechselstrom vorhandenen elektrischen Wechselfeld verursacht. Die entwickelte Wärme

muß bei 4 K durch das Kühlmittel abgeführt werden. Dazu ist eine elektrische Leistung erforderlich, die etwa 500 mal größer ist als die entstehende Verlustleistung. Man muß daher bestrebt sein, diese Verluste im Supraleiter so klein wie möglich zu halten. Dazu sind Supraleiter 1.Art wegen ihres ausgeprägten Abschirmeffekts (s. Abschn.5.1.1) sehr gut geeignet. Die Abb.152 zeigt die Verlustleistung pro m² Oberfläche als Funktion des Magnetfeldes an der Oberfläche [171]. Wenn man als maximale Verlustleistung 0,025 W/m² zuläßt, so ergibt dies für einen Leiterdurchmesser von 10 cm eine kritische Strombelastung von 5500 A bei Pb und 16000 A bei Nb[1]. Wie erwartet, bietet der Supraleiter 3. Art keine besonderen Vorteile.

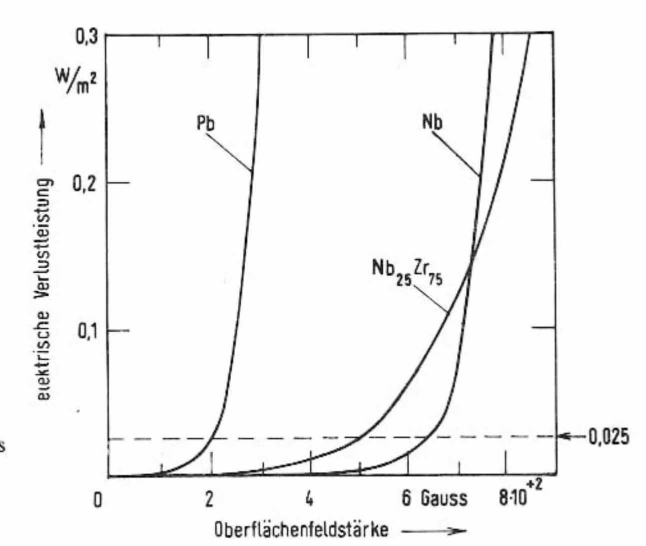



Abb. 152. Elektrische Verlustleistung von Wechselstrom in Supraleitern als Funktion der magnetischen Oberflächenfeldstärke des Belastungsstromes (nach [171]).

Der wohl erste publizierte Vorschlag für ein supraleitendes Kabel wurde 1962 von McFee [172] gemacht. Er diskutierte ein Einphasen-Wechselstromkabel für eine Leistung von 750 MW bei 200 kV. Als Leiter wurde Blei vorgeschlagen. Eine Unterteilung des Leiters in viele parallele Stränge, die innerhalb eines heliumgekühlten Rohres verlaufen, gestattet es, die Stromstärke so zu erhöhen, daß bei gleicher Leistung die Spannung bis auf die Generatorspannung erniedrigt werden kann. Damit würde die Transformation auf eine höhere Spannung für die Leistungsübertragung entfallen.

Viele Konstruktionsvorschläge gehen auch hierbei von starren Rohren aus, die, nur in relativ kurzen Längen hergestellt, erst bei der Verlegung vakuumdicht und mit guten Kontakt des Supraleiters verbunden werden müssen. Diese konstruktive Schwierigkeit bei der Verlegung vermeidet ein Vorschlag von Klaudy [173], der anstelle der starren Rohre Wellrohre verwendet. Diese Wellrohre können in Längen bis zu 1500 m hergestellt und auf Kabeltrommeln aufgerollt werden. Abstandsstege aus schlecht wärmeleitendem Material garantieren die erforderliche Zentrierung. In Abb.153 ist diese Konstruktion

1 Der Supraleiter muß dabei nur eine dünne Oberflächenschicht bilden.

schematisch dargestellt. Im innersten Rohr, das von flüssigem Helium durchströmt wird, sind viele Dreiphasenleiter angeordnet. Zwischen den Rohren 2 und 3 wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Räume zwischen den Rohren 1 und 2 bzw. 3 und 4 dienen zur Wärmeisolation.

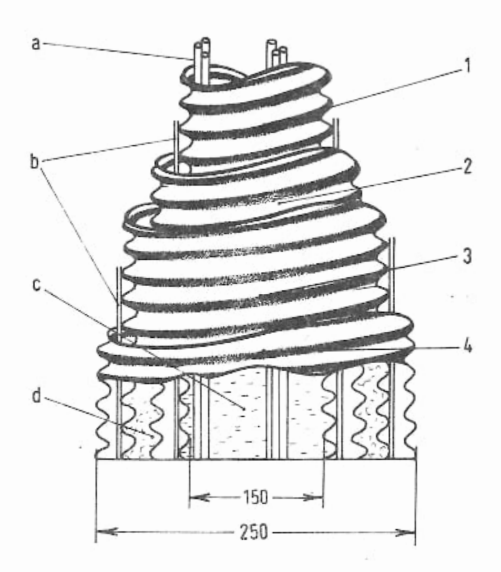



Abb. 153. Schematische Darstellung eines supraleitenden Kabels aus Wellrohren.
1, 2, 3 und 4 Wellrohre; a) Dreiphasenleiter, Supraleiter Nb oder Pb; b) Abstandsstege aus schlecht wärmeleitendem Material; c) fl. Helium; d) fl. Stickstoff (nach [171]).
P.A. Klaudy, von dem viele Beiträge zur Frage des supraleitenden Kabels stammen, war einer der ersten, die diese Idee einer modernen Leistungsübertragung mit Nachdruck verfolgt haben.

Auf der Basis dieser Konstruktion wird ein Kabel für eine Leistung von 370 MW und einer Länge von 200 km konzipiert. Der lichte Durchmesser des innersten Rohres beträgt 150 mm, der Außendurchmesser des weitesten Rohres 250 mm. Die Verluste bei Heliumtemperatur werden mit insgesamt 0,21 W/m angegeben. Der Abstand der erforderlichen Kühlstationen beträgt 8 km. Für die Gesamtkosten inklusive der Kühlstationen wird ein Betrag von DM 1,5 Millionen pro km errechnet. Damit würde dieses Kabel durchaus konkurrenzfähig zu konventionellen Leistungskabeln sein, bei denen man für die angegebene Leistung mit Kosten von ca. 1,3 – 1,4 Millionen DM rechnet.

Abschließend muß zu allen diesen Fragen der Wirtschaftlichkeit, die bei den Kabelprojekten natürlich eine entscheidende Rolle spielen, gesagt werden, daß die konventionellen Konstruktionen auf einer langjährigen Erfahrung und Erprobung aufbauen können, während die Untersuchungen an supraleitenden Kabeln erst vor etwa 10 Jahren begonnen haben. Die zur Zeit laufenden Bemühungen um diese moderne Art der Leistungsübertragung werden zweifellos weitere Verbesserungen bringen. Es muß sich dann bei der Erprobung von Prototypen zeigen, ob ein Einsatz supraleitender Kabel unter den gegebenen vielschichtigen Nebenbedingungen sinnvoll ist. Dabei muß auch berücksichtigt werden, ob es nicht zweckmäßig ist, auch andere Komponenten der Energieversorgung bei tiefen Temperaturen zu betreiben.

### 9.4. Supraleitende Schalt- und Speicherelemente

Die Phasenumwandlung zwischen supra- und normalleitendem Zustand kann durch ein äußeres Magnetfeld erzwungen werden. Da die Umwandlung mit einer Änderung des elektrischen Widerstandes verknüpft ist, können auf diese Weise auch Ströme „gesteuert" werden. Die grundsätzliche Möglichkeit, die Supraleitung für Schaltelemente zu verwenden, ist schon ziemlich lange bekannt. Ein intensives Studium dieser Möglichkeit begann erst Ende der 50er Jahre, als man versuchte, solche Schaltelemente für große Rechenautomaten zu verwenden. Aus dieser Zeit stammt auch der Name „Kryotron" für diese Elemente, der von D.A. Buck [174] 1956 vorgeschlagen und rasch allgemein verwendet wurde.

Der Einsatz von Kryotrons in großen Rechenmaschinen wurde zunächst sehr optimistisch beurteilt. Ein besonderer Vorteil dieser supraleitenden Schalter liegt darin, daß sie auch sehr leicht mit supraleitenden Speicherelementen verbunden werden können.

Die Möglichkeit, mit Hilfe der Supraleitung binäre Information zu speichern, ist sehr einfach verständlich. In einem vollständig supraleitenden Kreis kann ein Dauerstrom induziert werden (Abb.5). Je nach seiner Richtung kann einem solchen Dauerstrom die Information „0" oder „1" zugeordnet werden. Auch eine Zuordnung der „0" bzw. „1" zum Ring ohne bzw. mit Dauerstrom ist möglich. Die supraleitenden Speicherelemente zeichnen sich nun durch einen besonders geringen Leistungsumsatz aus. Da stationär nur Supraströme vorliegen, kann lediglich beim Schaltvorgang Wärme entwickelt werden. Auch diese Leistung ist sehr gering. Wenn $10^6$ solcher Elemente je Sekunde $10^6$ mal geschaltet werden, so wird dabei noch nicht einmal 1 Watt umgesetzt. Diese extrem kleine Wärmeentwicklung gestattet es, solche Elemente sehr dicht zu packen. Man kann in einem Volumen von $10 \times 10 \times 10\ \text{cm}^3$ etwa $5 \cdot 10^5$ Speicherelemente unterbringen. Dieser geringe Raumbedarf zusammen mit der Möglichkeit, auch die Schaltelemente für die logischen Verknüpfungen in der gleichen Weise wie die Speicher herzustellen und im gleichen Volumen unterzubringen, bietet bestechende Vorteile, besonders für den Bau von sehr großen Rechnern.

Die erforderliche Kühlung auf Heliumtemperaturen fällt mit wachsender Größe des Speichers als Kostenfaktor immer weniger ins Gewicht. Supraleitende Speicher mit Kapazitäten über $10^7$ Informationen (bits) wären auch wirtschaftlich konkurrenzfähig. Speicher mit mehr als $10^9$ bits können wirtschaftlich wohl nur als supraleitende Schichtspeicher hergestellt werden.

Die Schwierigkeiten liegen z.Z. auf technologischem Gebiet. Es gelingt noch nicht, die geeigneten Schalt- und Speicherelemente in sehr großer Zahl mit genügender Reproduzierbarkeit der entscheidenden Größen (kritisches Magnetfeld und kritischer Strom) herzustellen. Da andererseits die Mikrominiaturisierung von Halbleiterelementen große Fortschritte gemacht hat, ist das Interesse an den supraleitenden Elementen gegenwärtig stark zurückgegangen. Sollten jedoch durch irgendeine andere Entwicklung, etwa bei der Leistungsübertragung (s. Abschn.9.3), große Kältekapazitäten zur Verfügung gestellt werden, so könnten die Kryotrons und die supraleitenden Speicher sehr rasch wieder große Bedeutung erlangen.

Im folgenden sollen von den vielen Möglichkeiten nur einige behandelt werden, um daran die entscheidenden Probleme deutlich zu machen

### *9.4.1. Schaltelemente*

Von D.A. Buck wurde 1956 ein Drahtkryotron angegeben [174]. Es besteht aus einem Tantaldraht, der in einer Spule aus Niobdraht steckt (Abb.154). Dieses Kryotron kann bei 4,2 K, der Siedetemperatur des flüssigen Heliums, betrieben werden. Das Tantal hat eine Übergangstemperatur von 4,4 K. Bei der Arbeitstemperatur, die nur 0,2 K tiefer liegt, beträgt das kritische Feld etwa 40 G. Der Ta-Draht kann nun durch das Magnetfeld des Steuerstromes in der Nb-Spule normalleitend gemacht werden. Die Nb-Spule bleibt dabei wegen ihrer hohen Übergangstemperatur von 9,3 K voll supraleitend.

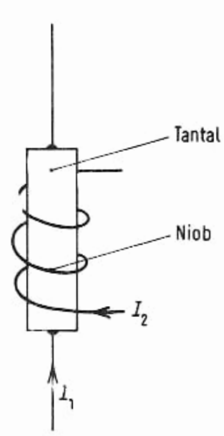



Abb. 154. Draht-Kryotron. $I_1$ Kryotron-Strom; $I_2$ Steuerstrom (nach [174]).

Mit solchen Kryotrons kann man eine Fülle von logischen Schaltungen herstellen. Das Grundprinzip ist dabei immer das gleiche. Man hat für einen Suprastrom mehrere parallele Bahnen, die Kryotrons enthalten. Die gewünschte Strombahn wird dadurch ausgewählt, daß die Kryotrons in den übrigen Bahnen kurzzeitig normalleitend gemacht werden. Die Abb.155 zeigt dieses Prinzip an einem besonders einfachen Beispiel. Die beiden Strompfade 0 und 1 sind supraleitend. Die Verzweigung eines Suprastromes auf die beiden Pfade wird durch deren Selbstinduktivität bestimmt. Wird etwa das Kryotron $K_1$ kurzzeitig normalleitend gemacht, so wird dadurch der gesamte Strom $I_s$ in den Zweig 1 verdrängt. Diese Verteilung ist nun, da keinerlei Spannungen vorhanden sind, so lange stabil, bis etwa das Kryotron $K_2$ durch einen Impuls auf die Steuerspule normalleitend gemacht wird. Ein solcher Impuls wirft den Strom $I_s$ in den Zweig 0. Man sieht hier sehr deutlich, daß die Kryotrons für den Suprastrom die gleiche Funktion erfüllen, wie Relais in einem normalleitenden Stromkreis. Das supra- bzw. normalleitende Kryotron entspricht dem geschlossenen bzw. offenen Relais.

Über die Kryotrons $K_3$ und $K_4$ kann nun „ausgelesen" werden, in welchem Zweig der Suprastrom fließt. Das Kryotron, das durch den Strom dieses Zweiges gesteuert wird, ist normalleitend und gibt daher bei einem Leseimpuls ein Spannungssignal. Das Lesekryotron des anderen Zweiges bleibt supraleitend. Natürlich kann eines der beiden Lesekryotrons weggelassen werden. Da in jedem Falle bei Vorliegen eines Stromes $I_s$ die gesamte Infor-

mation beim Abfragen eines Zweiges erhalten wird. Es ist aber manchmal zweckmäßig, völlig symmetrische Schaltkreise zu haben. Wir sehen hier auch, daß der Strom durch ein Kryotron dazu verwendet werden kann, ein oder mehrere andere Kryotrons zu steuern. Diese Verknüpfung von Kryotrons ergibt die große Mannigfaltigkeit der Schaltmöglichkeiten.

Abb. 155. Stromverzweigung mit Schalt- und Lese-Kryotrons. $K_1$ u. $K_2$ Schalt-Kryotrons; $K_3$ u. $K_4$ Lese-Kryotrons.

Abb. 156. Stromverzweigung mit stabilisierender Rückkopplung. $K_1$ u. $K_2$ Kopplungs-Kryotrons; A u. B Schalt-Kryotrons; C u. D Lese-Kryotrons.

Für diese Steuerung eines Kryotrons durch den Strom eines anderen muß allerdings der kritische Strom $I_c$ durch den Tantaldraht größer sein als der Steuerstrom $I_{St}$, der erforderlich ist, um ein Kryotron normalleitend zu machen. Die beiden Ströme $I_c$ und $I_{St}$ sind durch das kritische Feld $B_c$ des Ta-Drahtes bestimmt. Es ist:

$$I_c = 2\pi r \frac{B_c}{\mu_0} \quad ; \qquad I_{St} = \frac{B_c}{\mu_0 n} \tag{9–13}$$

$r$ = Radius des Ta-Drahtes, $n$ = Windungszahl pro Länge der Steuerspule,

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \dfrac{\mathrm{V \cdot s}}{\mathrm{A \cdot m}}$ .

Damit erhält man:

$$I_c/I_{St} = 2\pi rn \tag{9–14}$$

Dieses Verhältnis kann durch eine geeignete Konstruktion des Kryotrons größer als 1 gemacht werden.

Die Abb. 156 zeigt oberhalb der gestrichelten Linie eine Flip-Flop-Anordnung, bei der wechselseitig der Strom eines Zweiges den Widerstand des anderen dadurch erhöht, daß er ein Kryotron normalleitend macht. Diese Rückkopplung ergibt eine erhöhte Stabilität gegen zufällige Änderungen der Stromverteilung. Das Eingeben und Auslesen der Information kann durch eine Schaltung von Kryotrons erfolgen, die ganz der in Abb. 155 dargestellten entspricht.

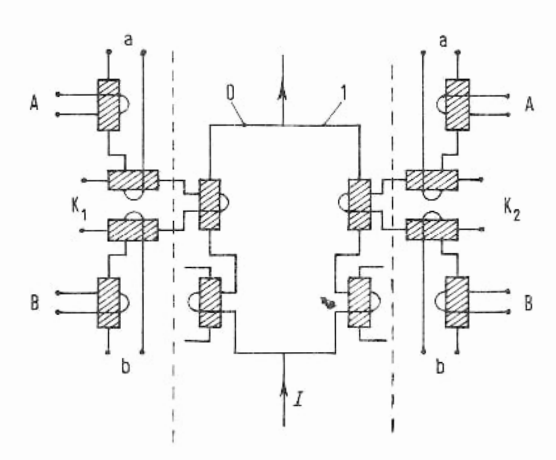



Abb. 157. Kryotronschaltung für die logische Verknüpfung A *und* B.
Die Anordnung innerhalb der gestrichelten Linie entspricht voll der Abb. 155. Die Kryotrons sind etwas schematisiert worden. (siehe Lynton [IV]).

Die Verwendung von mehr als einem Kryotron für das Einschreiben der Information ermöglicht es auch, logische Verknüpfungen zu realisieren. Ein Beispiel ist in Abb. 157 wiedergegeben. Die Aufgabe, die diese Anordnung erfüllen kann, ist die folgende. Die Kryotrons $K_1$ und $K_2$ sollen nur geschaltet werden können, wenn die Information „A" *und* „B" vorliegt. Die Information „A" *und* „B" wird dargestellt durch Ströme in den Steuerleitungen der Kryotrons A *und* B. Die beiden Hilfskryotrons a und b werden durch Supraströme in den Steuerleitungen normalleitend gehalten und sperren das Kryotron $K_1$. Völlig analog sind die Verhältnisse für Kryotron $K_2$. Nur wenn die Kryotrons A *und* B normalleitend gemacht werden, kann auch $K_1$ (bzw. $K_2$) geschaltet werden, da nur dann beide Kryotrons a und b supraleitend werden und damit den Schaltkreis mit $K_1$ (bzw. $K_2$) freigeben.

Ein entscheidender Nachteil der Drahtkryotrons ist ihre relativ lange Schaltzeit. Wenn der Strom in der Steuerspule eines Elementes dadurch abgeschaltet wird, daß der Ta-Draht eines anderen Elements normalleitend wird, so ist die für diesen Abklingvorgang charakteristi-

sche Zeit $\tau$ gleich $L/R$, wobei $L$ die Induktivität der Steuerspule und $R$ der Ohmsche Widerstand des Ta-Drahtes ist.

Die Größen $L$ und $R$ sind durch die Geometrie und das Drahtmaterial (hier Ta) vorgegeben. Es ist[1]:

$$L \simeq \mu_0 n^2 \pi r^2 l \qquad (9-15)$$

$$R = \rho \frac{l}{\pi r^2} \qquad (9-16)$$

$n$ = Windungszahl pro Länge, $r$, $l$ und $\rho$ bedeuten Radius, Länge und spez. Widerstand des Drahtmaterials.

Damit erhalten wir für $\tau$:

$$\tau \simeq \frac{\mu_0 n^2 \pi^2 r^4}{\rho} \qquad (9-17)$$

Setzen wir noch den Ausdruck für die Stromverstärkung $K = 2\pi r n$ (s. Gl. (9–14) ein, so wird $\tau$ gegeben durch:

$$\tau \simeq \mu_0 \frac{r^2 K^2}{4\rho}; \qquad (9-18)$$

Das von Buck zuerst angegebene Drahtkryotron hatte eine charakteristische Schaltzeit von $40 \cdot 10^{-6}$ s (40 $\mu$s). Wenn man bedenkt, daß für den vollen Schaltvorgang etwa 3 bis 4 Relaxationszeiten $\tau$ erforderlich sind, so kommt man zu Schaltzeiten von einigen hundert $\mu$s. Die Schaltzeiten werden um so größer, je größer die Stromverstärkung K ist, da größeres K eine Steuerspule mit vielen Windungen, also großem $L$, erfordert.

Schaltzeiten in der Größenordnung 100 $\mu$s sind für moderne Großrechner nicht mehr diskutabel. Hier werden längst Elemente verwendet mit Schaltzeiten, die mit $10^{-7} - 10^{-8}$ s um mehrere Größenordnungen kleiner sind. Demnach scheiden die Drahtkryotrons als Schaltelemente für Rechenmaschinen aus. Sie haben einige Anwendungsmöglichkeiten in der Meßtechnik (s. Abschn. 9.5.1).

Um kleine Schaltzeiten zu erhalten, muß man versuchen, $L$ sehr klein und $R$ möglichst groß zu machen. Dies ist dadurch möglich, daß man zum Aufbau der Kryotrons anstelle der Drähte dünne aufgedampfte Schichten verwendet [175].

Die Abb. 158 zeigt ein solches Schichtkryotron. Es besteht aus einer Zinnschicht, die dem Ta-Draht entspricht, und einer Bleischicht, die als Steuerleitung dient. Die Sn-Schicht ist nur einige $10^{-5}$ cm dick. Damit wird ein großer Widerstand $R$ des Elements im normal-

---

1 Wir verwenden näherungsweise den Ausdruck für eine lange gerade Spule.

leitenden Zustand erreicht. Die Selbstinduktivität der beiden Leiterschichten und aller aufgedampften Zuleitungen kann dadurch stark herabgesetzt werden, daß man als Unterlage eine supraleitende Grundschicht, etwa aus Pb, verwendet. Die verschiedenen Metallschichten sind durch Isolationsschichten, meist aus SiO, elektrisch getrennt. Jeder Strom in den Leitern bedingt einen antiparallelen, supraleitenden „Bildstrom" in der Grundschicht. Dadurch wird das Magnetfeld weitgehend auf den kleinen Zwischenraum zwischen dem Leiter und der Grundplatte beschränkt und so die Selbstinduktivität klein gemacht.

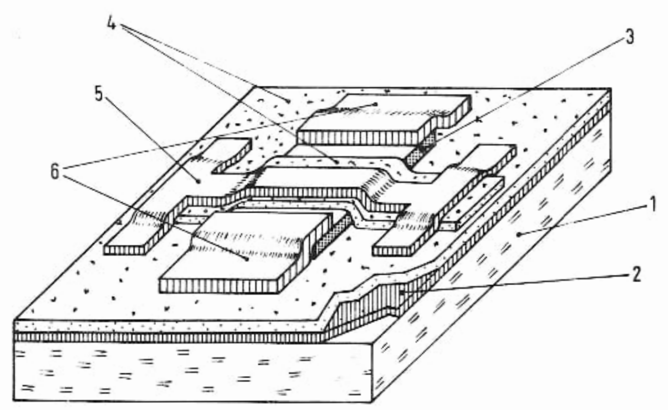



Abb. 158. Schichtkryotron (halbschematisch). 1 Grundplatte; 2 supraleitende Unterlage (Pb); 3 Kryotronschicht (Sn); 4 Isolationsschichten (SiO); 5 Steuerleitung (Pb); 6 Elektroden an Sn-Schicht (Pb). Die Schichtdicken sind für die Zeichnung stark vergrößert.

Daneben bringt die Beschränkung des Magnetfeldes auch den weiteren großen Vorteil, daß die gegenseitige Beeinflussung der Schaltelemente klein wird. Man kann die Elemente sehr eng nebeneinander anordnen. Schließlich hat die supraleitende Grundplatte noch einen weiteren Vorteil. Die Bildströme schirmen die senkrechte Komponente des Magnetfeldes von der Grundplatte ab und erzwingen damit ein zur Grundplatte und zu den Leitern paralleles Magnetfeld. Dies hat aber zur Folge, daß auch der Strom in den Leiterschichten homogen über die Breite verteilt wird. Damit wird der kritische Belastungsstrom für die Zinnschicht erhöht, was für die Stromverstärkung sehr erwünscht ist. Für solche Schichtkryotrons wurden charakteristische Schaltzeiten unter $10^{-7}$ s erreicht. Diese Schaltelemente können auch sehr klein gehalten werden, so daß bis zu 100 Elemente auf einem $cm^2$ Platz finden [I, S. 1315].

Bei der Herstellung muß darauf geachtet werden, daß die Sn-Schichten keine dünnen auslaufenden Ränder haben. Da das kritische Feld mit abnehmender Schichtdicke zunimmt, würden solche verlaufenden Ränder, wie sie häufig beim Aufdampfen durch Masken entstehen, sehr viel höhere Steuerströme verlangen. Man verwendet deshalb Ätztechniken, bei denen die Masken mit Photolack hergestellt werden.

Bei den Schichtkryotrons mit gekreuzten Schichten hängt der Widerstand des Kryotrons im normalleitenden Zustand von der Breite des Steuerstreifens ab. Steuerstrom und Laststrom beeinflussen sich gegenseitig kaum.

Eine andere Möglichkeit stellt das „In Line Cryotron" dar [176]. Bei ihm verlaufen beide Schichten, die gleich breit sind, parallel. Die Schaltcharakteristik des In Line Cryotrons

ist komplizierter als bei den Elementen mit gekreuzten Schichten, weil seine Geometrie eine starke Wechselwirkung zwischen Steuer- und Laststrom ergibt. Sie haben aber wegen des relativ hohen Widerstandes und wegen der geringen Selbstinduktivität besonders kurze Schaltzeiten. Die Herstellung dieser In Line Cryotrons ist jedoch, insbesondere in großem Verband, wegen der erforderlichen sehr exakten Justierung der beiden Schichten gegeneinander schwierig. Ihre Anwendung wird auf Spezialfälle beschränkt bleiben.

### *9.4.2. Speicherelemente*

Im Prinzip ist bereits die Anordnung von Kryotrons, die in Abb. 155 wiedergegeben ist, in der Lage, die Informationen „0" bzw. „1" zu speichern. Sie muß allerdings mit einem Suprastrom $I_s$ von außen gespeist werden. Ein Speicher sollte in der Lage sein, die einmal eingespeicherte Information aufzubewahren, ohne daß dauernd ein Strom zugeführt werden muß. In den großen elektronischen Rechnern werden heute allgemein Ferritkerne als Elemente für solche Speicher verwendet, bei denen man eine rasche Abfragezeit fordert[1]:

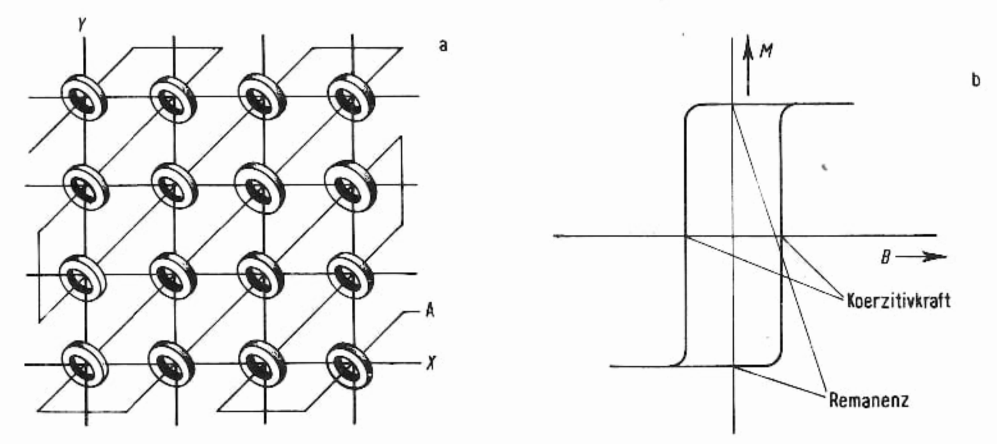



Abb. 159. a) Ausschnitt aus einem Ferritring-Speicher; X und Y Einschreib- und Abfragleitungen; A Leseleitung; b) Magnetisierungskurve des Ringmaterials.

In Abb. 159a ist ein Ausschnitt aus einem solchen Speicher schematisch wiedergegeben. Durch die Öffnung der kleinen Ferritringe laufen jeweils zwei Einschreibleitungen. Durch einen gleichzeitigen Stromimpuls in der (+ *X*)- und (+ *Y*)-Richtung wird ein Magnetfeld erzeugt, das genügend groß ist, um den angesteuerten Ferritring zu magnetisieren. Diese Magnetisierung bleibt nun auch nach Abschalten der Schreibströme erhalten, wenn die Magnetisierungskurve rechteckig ist (Abb. 159b). Werden gleichzeitig Stromimpulse in der (− *X*)- und (− *Y*)-Richtung angelegt, so wird die Koerzitivkraft überschritten und der Ferritring in entgegengesetzter Richtung magnetisiert. Den beiden Richtungen der Magnetisierung kann man die „0" und die „1" zuordnen. Die Größe der Impulse ist so einzu-

[1] Informationen, die eine längere Abfragezeit erlauben, werden auf Magnetbänder oder Platten gespeichert.

stellen, daß nur jeweils zwei gleichzeitig ankommende Impulse ein magnetisches Feld $B$ erzeugen, das größer ist als die Koerzitivkraft. Ein einzelner Impuls muß unter dieser Koerzitivkraft bleiben.

Das Auslesen kann nun über eine Leseleitung erfolgen. Die Leseleitung ist ein durch alle Ferritringe verlaufender Draht (Abb. 159a). Beim Auslesen wird der Ferritring, der abgefragt werden soll, mit zwei Impulsen ähnlich wie beim Einschreiben angesteuert. Hat der Ring bereits die Magnetisierung, die dieser Erregung entspricht (z.B. eine „0"), so wird auf der Leseleitung nur ein relativ kleines Induktionssignal vom Magnetfeld der Ströme auftreten. Liegt dagegen die andere Magnetisierungsrichtung (in diesem Beispiel also eine „1") vor, so wird durch die Abfrageimpulse die Magnetisierungsrichtung umgeklappt. Dabei tritt ein großes Signal in der Leseleitung auf. Dieser Auslesevorgang ändert die Magnetisierung ist also zunächst „destruktiv". Natürlich kann die ausgelesene Information selbst dazu verwendet werden, um die alte Information anschließend wieder einzuschreiben, wenn diese noch weiter benötigt wird.

Bei den supraleitenden Speichern verwendet man anstelle der Magnetisierung einen Dauerstrom in einer supraleitenden Leiterschleife. Für die Zuordnung der Information „0" bzw. „1" hat man nun, wie schon erwähnt, zwei Möglichkeiten. Man kann einmal der Schleife mit bzw. ohne Dauerstrom die „1" bzw. „0" zuordnen. Man kann aber auch die beiden Richtungen des Dauerstromes mit den beiden Informationen verknüpfen. Beide Möglichkeiten werden angewandt.

Eine supraleitende Speicherzelle und ihr Ersatzschaltbild sind in Abb. 160a und b dargestellt. Ein Suprastrom $I_1$ verteilt sich in den Zweigen 1 und 2 nach Maßgabe der Induktivitäten $L_1$ und $L_2$. Das Kryotron a ist supraleitend. Da $L_1 \ll L_2$, fließt fast der gesamte Strom durch den Zweig 1. Wird nun das Kryotron a durch einen Steuerimpuls $I_{St}$ normalleitend, so wird der Suprastrom $I_1$ vollständig auf den Zweig 2 verdrängt. Auch nach dem Abklingen des Steuerstromes, also bei supraleitendem Kryotron a bleibt der Suprastrom in Zweig 2. Wir haben diese Stabilität von Stromverteilungen in supraleitenden Verzweigungen schon bei der Anordnung von Abb. 155 kennengelernt.

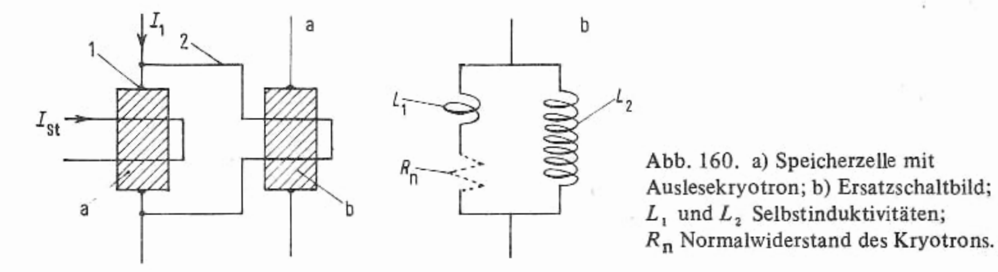



Abb. 160. a) Speicherzelle mit Auslesekryotron; b) Ersatzschaltbild; $L_1$ und $L_2$ Selbstinduktivitäten; $R_n$ Normalwiderstand des Kryotrons.

Wird nun auch der Strom $I_1$ abgeschaltet, so bleibt in der Schleife ein Dauerstrom $I_s$ bestehen. Dies ist leicht verständlich. Während das Kryotron a normalleitend war, ist von dem völlig nach Zweig 2 verdrängten Strom $I_1$ magnetischer Fluß durch die nun nicht völlig supraleitende Schleife erzeugt worden. Dieser Fluß wird beim Abschalten von $I_1$ durch einen Dauerstrom in der wieder vollständig supraleitenden Schleife aufrechterhalten. Auf diese Weise ist es möglich, mit geeigneten Stromimpulsen $I_1$ und $I_{St}$ eine „1"

zu speichern. Ein weiterer Impuls $I_{St}$ zerstört den Dauerstrom und stellt damit den der „0“ entsprechenden Zustand her. Das Kryotron b kann zum Auslesen der Information oder zur Steuerung weiterer Zellen verwendet werden.

Für einen großen Speicher ist es nun natürlich erforderlich, daß sehr viele solcher Elemente in möglichst übersichtlicher Weise für eine Abfragung jeder einzelnen Zelle angeordnet werden können. Die Abb. 161 zeigt eine Möglichkeit, wobei hier jede Zelle ausgelesen werden kann, ohne daß die gespeicherte Information dabei verändert wird [177]. Wir beschreiben die Funktionsweise anhand der Zelle I. Die Leitungen A und B dienen zum Einschreiben der Information in die Schleife abcd. Das Einschreiben erfolgt in der oben geschilderten Weise durch Stromimpulse auf den Leitungen A und B. Die Kryotrons $K_2$ und $K_3$ dienen zum Auslesen der Information. Dazu wird durch die Leitung C der Lesestrom geführt. Aus den zur Leitung C gehörenden Speicherzellen wird die gewünschte durch die Leitung D ausgewählt, durch die ebenfalls ein Suprastrom geschickt wird. Durch diesen Strom wird das Kryotron $K_3$ normalleitend gemacht. Je nach der eingespeicherten Information „0“ oder „1“ in abcd wird das Kryotron $K_2$ supra- oder normalleitend sein. Bleibt es supraleitend (Information „0“), so tritt an der Leseleitung C kein Ohmscher Widerstand auf. Ist dagegen eine „1“ gespeichert, so ist auch $K_2$ normalleitend, und es kann kein Suprastrom durch C fließen. Es tritt in der Leitung C eine Spannung auf, die nun weiter verwendet werden kann.

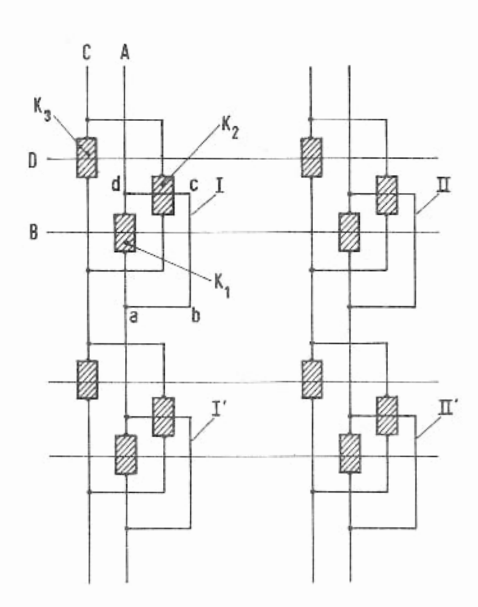



Abb. 161. Anordnung von 4 supraleitenden Zellen in einem Speicher mit Einschreib- und „nichtzerstörender“ Auslesemöglichkeit für jede Zelle.
A u. B Einschreibleitungen; C u. D Ausleseleitungen.

Solche Elemente können nicht nur als Speicher dienen, sondern daneben gleichzeitig logische Funktionen übernehmen. Die Abb. 162 zeigt als Beispiel ein Schieberegister. Hierbei handelt es sich um eine Anordnung von Speicherzellen, die in der Lage ist, eine Information innerhalb des Speichers zu verschieben, ohne daß dabei erst ausgelesen und am neuen Platz wieder eingeschrieben werden muß. Nehmen wir an, daß in der Zelle I eine „1“ gespeichert ist, d.h. daß in dieser Zelle ein Dauerstrom fließt. Ein Suprastrom in Leitung B

muß durch den Steuerzweig der Zelle II fließen. Wird nun ein Impuls auf die Leitung A′ gegeben, so wird damit der Dauerstrom in *I* vernichtet, das Kryotron b wird supraleitend. Beim Abschalten des Stromes in B wird nun in II ein Dauerstrom fließen. Die Information ist um eine Stelle verschoben. Stromimpulse auf C und B′ verschieben die Information von II nach III u.s.f.

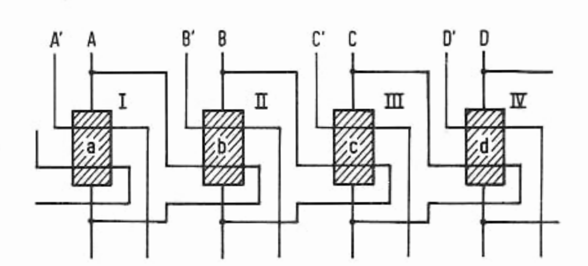



Abb. 162. Anordnung von Speicherzellen mit der Funktion eines Schieberegisters.

Bisher haben wir Speicherelemente behandelt, die mit Leiterschleifen und Kryotrons aufgebaut sind. Eine andere bestechende Möglichkeit stellt der sog. Schichtspeicher dar. Bei diesem Speicher werden die Einschreibleitungen (z.B. Pb-Schichten) in gitterähnlicher Anordnung auf einen geschlossenen Zinnfilm aufgedampft. Die Kreuzungsbereiche stellen die Speicherelemente dar. Eine solche Zelle ist in Abb. 163 wiedergegeben [178].

Das Einschreiben erfolgt durch zwei gleichzeitige Stromimpulse auf den Leitungen A und B. Das Magnetfeld an der Kreuzungsstelle muß das kritische Feld der Zinnschicht überschreiten. Dann wird die Zinnschicht bereichsweise normalleitend. Durch den normalleitenden Teil dringt magnetischer Fluß. Beim Abschalten der Supraströme in den Leitungen wird ein Teil dieses magnetischen Flusses durch supraleitende Ringströme in der Zinnschicht aufrechterhalten. Die Richtung des Magnetfeldes dieser Dauerströme hängt von der Richtung der Einschreibimpulse ab. Die beiden möglichen Richtungen können der „0" bzw. der „1" zugeordnet werden.

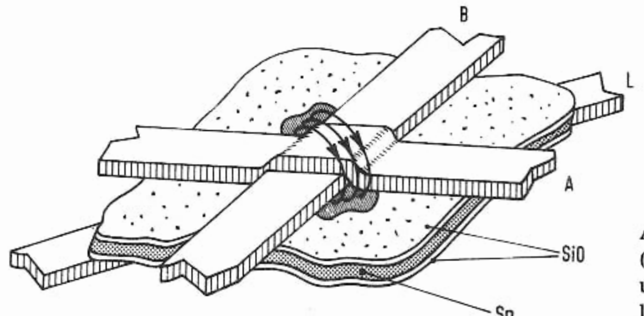



Abb. 163. Schichtspeicherzelle (schematisch). A u. B Einschreib- und Abfragleitungen; L Leseleitung (Pb) (nach [178]).

Zum Auslesen ist ganz ähnlich wie bei den Ferritringen eine Leseleitung L über alle Kreuzungsbereiche geführt. Diese Leseleitung wird zweckmäßigerweise auf der Unterseite der Sn-Schicht angebracht (Abb. 163). Auf dieser Leseleitung tritt ein großes Signal auf, wenn die Richtung des magnetischen Flußes beim Auslesen der Information umgeklappt

wird. Diese Speicher, die wegen ihrer Einfachheit beachtliche Vorteile bieten können[1], haben noch den Nachteil, daß auch bei unterkritischen Stromimpulsen, z.B. bei nur einem Impuls auf einer Leitung, der gespeicherte Fluß durch Flußsprünge oder Flußwandern verändert werden kann. Wenn es gelingt, die Zinnschicht in der nötigen Homogenität und mit den gewünschten Eigenschaften hinsichtlich des Festhaltens von Flußschläuchen herzustellen, so sind diese Schichtspeicher für viele Zwecke eine nahezu ideale Lösung. Dabei wurden auch schon Schichtspeicher vorgeschlagen, die ohne Leseleitung mit nur zwei sich kreuzenden Leitungssystemen auskommen, die auf der Ober- bzw. Unterseite der Zinnschicht liegen [179]. Für diese Variante des Schichtspeichers wurden recht günstige Toleranzbereiche für die Einschreib- und Leseströme gefunden [180]. Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß weitere Fortschritte in der Technologie der dünnen Aufdampfschichten gemacht werden, die es ermöglichen, einen Großrechner mit allen seinen Komponenten (Arithmetik-, Logik- und Speicherteil) auf der Basis supraleitender Elemente und damit in einer einmalig kompakten Bauweise herzustellen. Ob diese Möglichkeit eine wirtschaftliche Lösung darstellen wird, hängt auch von der Entwicklung im kryotechnischen Bereich ab.

## 9.5. Meßtechnische Anwendungen

Es ist verständlich, daß die einmaligen elektrischen und magnetischen Eigenschaften, die ein Supraleiter zeigt, auch spezielle meßtechnische Anwendungen dieses Phänomens ermöglichen. Schon sehr früh wurden supraleitende Galvanometer gebaut, die aufgrund ihres extrem kleinen Innenwiderstandes eine recht große Spannungsempfindlichkeit (ca. $10^{-11}$V) erreichten. Die enorme Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes auf der Übergangskurve vom normal- zum supraleitenden Zustand erlaubt es, mit Supraleitern hochempfindliche Strahlungsmesser (Bolometer) zu bauen. Mit Hilfe von Kryotrons können supraleitende Verstärker und Modulatoren hergestellt werden, und der beachtliche Unterschied der Wärmeleitfähigkeit von supra- und normalleitendem Zustand für Temperaturen weit unterhalb von $T_c$ (Abb. 55 und 56) gestattet es, mit Supraleitern „Wärmeventile" zu bauen.

Der bemerkenswerteste Fortschritt ist jedoch in den letzten Jahren durch Anordnungen erzielt worden, die einerseits die Flußquantisierung (s. Abschn. 3.2) und andererseits die Josephson-Effekte (s. Abschn. 3.4) zur Messung verwenden. Hier fand geradezu ein meßtechnischer Durchbruch statt, indem es gelungen ist, die Meßgenauigkeit für Magnetfelder in einem Schritt um mindestens vier Größenordnungen zu steigern. Damit wurde ein neuer Bereich für die Untersuchung magnetischer Eigenschaften der Materie eröffnet, der uns zweifellos in nächster Zukunft ganz neue Einsichten liefern wird.

Mit der Behandlung dieser faszinierenden Möglichkeiten wollen wir die Anwendungen der Supraleitung abschließen und damit gleichzeitig unseren Weg durch ein makroskopisches Quantenphänomen beenden.

---

1 Es wurden schon Speicher mit ca. 2000 Zellen/cm² hergestellt (P.A. Walker in [XII], Seite 111).

### *9.5.1. Verstärker und Modulatoren*

Die grundsätzliche Möglichkeit, mit einem Kryotron eine Stromverstärkung zu erreichen, wurde schon in Abschn. 9.4.1 (s. Gl. (9–14)) diskutiert. Die Abb. 164 zeigt die Grundeinheit eines Kryotronverstärkers nach Newhouse und Edwards [181]. Die beiden Kryotrons a und b werden durch die Ströme $I_0$ und $I_1$ auf einem gewünschten Arbeitspunkt[1] gehalten. Es handelt sich hier um eine Brückenschaltung. Ein Signalstrom $I_{\text{Sig}}$ der eingezeichneten Richtung vermindert den Steuerstrom und damit den Widerstand $R_a$ des Kryotrons a, während Steuerstrom und Widerstand von Kryotron b vermehrt werden. Diese Verstimmung der Brücke kann nun auf den Eingang eines gewöhnlichen Verstärkers gegeben werden. Die Verstärkung ist dann für eine Stufe:

$$K^* = \frac{\partial I_1}{\partial I_0} \tag{9–19}$$

Dieser Verstärkungsfaktor kann groß gemacht werden, wenn man die Steuerleitung sehr oft über die Schicht hin- und herführt (multicrossover cryotron). Man hat dann allerdings wie beim Drahtkryotron mit großer Windungszahl der Steuerspule eine große Selbstinduktivität der Anordnung.

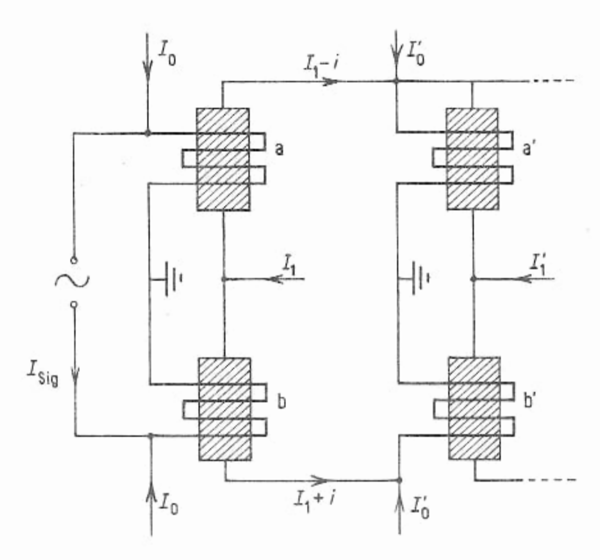



Abb. 164. Eine Stufe eines Kryotronverstärkers.
$I_0, I_0', \ldots$ Kontrollströme der Steuerleitung
$I_1, I_1', \ldots$ Kontrollströme der Hauptleitung
$I_{\text{Sig}}$ Signalstrom; $i$ Stromzuwachs durch die Verstärkung (nach [181]).

Man kann diese Grundeinheit aber auch kaskadenartig hintereinander schalten, indem man die Verstimmung der I. Stufe zur Steuerung der II. Stufe verwendet u.s.f.

Diese Verstärker zeigen bei niedrigen Frequenzen ($\nu < 10^3\ \text{s}^{-1}$) ungewöhnlich große Schwankungserscheinungen. Die große Schwankung rührt von Helium-Gasblasen her, die

---

[1] Beide Kryotrons müssen bereits Widerstand haben. Der Arbeitspunkt muß also auf der Übergangskurve der Kryotrons liegen.

aufgrund der Ohmschen Heizung in den Kryotrons entstehen. Diese Schwankung kann durch eine Rückkopplung ausgeschaltet werden, die nur für tiefe Frequenzen durchlässig ist (Tiefpaß) und die Verstärkung in diesem Frequenzbereich auf eins reduziert[1]. Die obere Frequenzgrenze für diese Art von Verstärkern wird bestimmt durch die Joulesche Wärme. Sie liegt bei etwa $10^6\ s^{-1}$.

Sehr häufig ist es bei Tieftemperaturuntersuchungen von großem Vorteil, kleine Gleichspannungssignale schon bei He-Temperaturen zu zerhacken und die Wechselspannung über einen Transformator ebenfalls bei tiefen Temperaturen auf ein Niveau zu bringen, das dann ohne Mühe bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden kann. Eine solche Anordnung nach Templeton [182], die mit einem Kryotron arbeitet, zeigt Abb. 165. Das Kryotron wird mit Hilfe eines Gleichstroms auf einem Arbeitspunkt gehalten, bei dem ein überlagerter Wechselstrom das Kryotron einmal pro Periode (bei Addition der Ströme) normalleitend macht. Damit ändert sich der von der Signalspannung erzeugte Strom. Dieser modulierte Strom wird einem im He-Bad befindlichen Transformator zugeführt, dessen Ausgangsspannung mit einem phasenempfindlichen Verstärker gemessen wird. Das Übersprechen der für die Steuerung des Kryotrons erforderlichen Wechselspannung auf das Signal begrenzt die Empfindlichkeit dieser einfachen Anordnung. Eine Beseitigung dieser Schwierigkeit ist auf mehrere Weisen möglich. Mann kann z.B. in den Signalkreis einen aus Kryotrons aufgebauten Umschalter einbauen [183]. Damit ist es möglich, die Phase des Signals zu ändern, während der Steuerstrom ungeändert bleibt. Der phasenempfindliche Verstärker kann damit das Signal von der Störung trennen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Wechselstrom in der Steuerleitung des Kryotrons allein, ohne Gleichstromkomponente, zu verwenden und so groß zu machen, daß pro Periode zweimal Widerstand auftaucht [184]. Dann kann ein Signal mit der doppelten Frequenz sehr leicht von der Störung getrennt werden. Mit solchen Anordnungen können Spannungsempfindlichkeiten von ca. $10^{-11}$ V bei Zeitkonstanten von 1 s erreicht werden.

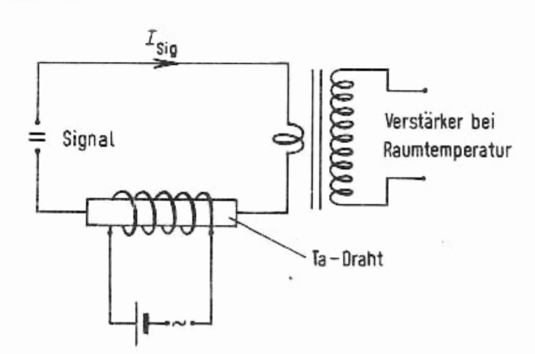



Abb. 165. Kryotronmodulator (schematisch) (nach [182]).

Das Wesentliche für diese hohe Spannungsempfindlichkeit ist natürlich der geringe Widerstand $< 10^{-5}\ \Omega$ des Meßkreises, der auch bei sehr kleinen Spannungen Ströme erlaubt, die für einen Nachweis ausreichen. Sofern nur durch die Verwendung von Supraleitern

---

1 Daß es sich wirklich um den Einfluß der Gasblasen handelt, konnte auch durch Experimente gezeigt werden, in denen die Kryotrons in Al-Folie gepackt und nur über Gas gekühlt waren. Hier waren diese großen Schwankungen nicht vorhanden.

ein hinreichend kleiner Widerstand des Eingangskreises erreicht wird, können eine ganze Reihe empfindlicher Nachweismethoden für den Strom verwendet werden. Wir werden darauf auch bei den Spannungsmessern, die den Josephson-Effekt verwenden, wieder zurückkommen.

Hier soll noch eine dieser Möglichkeiten kurz erläutert werden. Anstelle des Kryotrons in Abb. 165 wird ein Ringkern aus einem ferromagnetischen Material verwendet. Die Abb. 166 zeigt das Prinzipbild einer solchen Anordnung [185]. Die Wicklung $W_1$ stellt den Eingangskreis für das Signal dar und wird, um einen sehr kleinen Widerstand zu erhalten, aus supraleitendem Draht hergestellt. Eine Wicklung dient zur sinusförmigen Erregung, deren Amplitude so groß sein soll, daß der Ring in die Sättigungsmagnetisierung gebracht wird. Die an der Ausgangswicklung auftretenden Induktionssignale sind zur Null-Linie völlig symmetrisch, solange kein Gleichstrom in der Signalspule fließt. Wenn dagegen ein Signalstrom vorhanden ist, so wird die Erregung unsymmetrisch. Aus dem nun auftretenden Induktionssignal kann am zweckmäßigsten die erste Oberwelle der Erregerfrequenz mit einem phasenempfindlichen Verstärker nachgewiesen werden. Sie ist dem Signalstrom proportional.

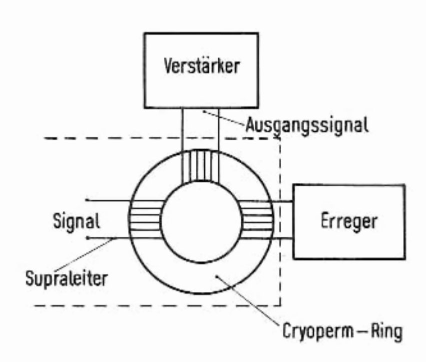



Abb. 166. Magnetverstärker mit supraleitendem Eingangskreis (nach [185]).

Mit dieser Anordnung konnten bei Verwendung von Cryoperm (Vacuumschmelze AG, Hanau) als Magnetmaterial Empfindlichkeiten von $10^{-12}$ bis $10^{-15}$ V für Eingangswiderstände von $10^{-5}$ bis $10^{-8}$ $\Omega$ erreicht werden. Dabei wurden zwei Magnetringe verwendet, um das Grundsignal durch gegensinnige Erregung auf null zu kompensieren. Die 1. Oberwelle (und alle geradzahligen Vielfachen der Grundfrequenz) werden auf diese Weise verstärkt.

Ein Kryotron, das auf einem Arbeitspunkt nahe der Übergangskurve gehalten wird, stellt für einen Wechselstrom in der Steuerleitung ein extrem nichtlineares Element dar. Solche Elemente sind geeignet für den Bau von Gleichrichtern. Supraleitende Gleichrichter sind verschiedentlich vorgeschlagen worden. Sie können z.B. Verwendung finden, um etwa auftretende Verluste in supraleitenden Magnetspulen zu kompensieren [186]. Grundsätzlich erfüllen diese Gleichrichter ähnliche Funktionen wie die in Abschn. 9.2 beschriebenen Flußpumpen. Ihr Einsatz wird wohl wie der der Flußpumpen auf spezielle Probleme beschränkt bleiben.

### *9.5.2. Strahlungsmesser, Wärmeventile und elektromagnetische Hohlraumresonatoren*

Die supraleitenden Strahlungsmesser gehören zur Gruppe der sog. Bolometer. Das sind Geräte, bei denen die Widerstandsänderung eines elektrischen Leiters unter dem Einfluß der Strahlungs*wärme* zur Messung benützt wird. Solche Strahlungsmesser werden besonders für den Wellenlängenbereich des „fernen Ultrarot", von ca. 50 $\mu$m bis 1 mm verwendet. Sie zeichnen sich gegenüber anderen in diesem Bereich empfindlichen Geräten durch ihren sehr einfachen Aufbau aus. Der elektrische Leiter besteht meist aus einer dünnen freitragenden Folie oder einer Schicht, die auf eine dünne Trägerfolie aufgedampft ist. Die Empfindlichkeit solcher Empfänger wird letztlich durch das thermische Rauschen der Anordnung begrenzt. Für die Zeitkonstante der Anordnung ist die Wärmekapazität des Meßstreifens und seine Ankopplung an die Umgebungstemperatur entscheidend.

Die supraleitenden Bolometer [187] bieten nun drei ganz wesentliche Vorteile. Da sie bei tiefen Temperaturen arbeiten, sind die Schwankungserscheinungen extrem klein. Die Rauschleistung liegt für ein Bolometer bei 4 K mit einer Fläche von 1 mm$^2$ und einer Meßzeit von 1 s bei ca. $10^{-16}$ W. Diese Leistung entspricht den Schwankungen im Strahlungsaustausch mit der Umgebung (bei 4 K). Die anderen Rauschleistungen können dagegen klein gemacht werden.

Weiterhin ist auch die Wärmekapazität des Meßsystems sehr viel kleiner als bei Zimmertemperatur, d.h., daß die gleiche Temperaturänderung schon bei wesentlich kleineren zugestrahlten Leistungen erhalten wird. Auch die Zeitkonstante der Anordnung wird dadurch klein.

Schließlich aber – und das ist der entscheidende Vorteil – ist die Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur auf der Übergangskurve extrem groß. Man erreicht ohne Schwierigkeiten Werte von 1000 $\Omega$/grd. Allerdings macht es die Schärfe der Übergangskurve erforderlich, die Temperatur, die den Arbeitspunkt festlegt, sehr genau (besser $10^{-4}$ K) konstant zu halten.

Ein supraleitendes Bolometer besteht aus einer supraleitenden Folie oder Schicht, die in einem mit flüssigem He oder $H_2$ gekühlten Meßraum aufgehängt ist. Die Ankopplung an die Badtemperatur kann durch ein Kontaktgas bei genügend niedrigem Druck auf die gewünschte Größe eingestellt werden. Für sehr kleine Zeitkonstanten kann die Ankopplung über einen guten Wärmeleiter, z.B. Kupferblech, erfolgen. Die kurze Relaxationszeit wird natürlich durch eine Reduzierung der Empfindlichkeit erkauft. Der Meßraum muß ein Fenster für den Eintritt der Strahlung haben, das für den gewünschten Wellenlängenbereich durchlässig ist.

Solche Bolometer wurden aus Tantal ($T_c$ = 4,3 K), Niobnitrid ($T_c$ = 14,3 K) und Zinn ($T_c$ = 3,7 K) gebaut. Beim NbN reicht die Kühlung mit flüssigem $H_2$ aus. Mit diesen Bolometern konnte eine konstante Strahlungsleistung von ca. $5 \cdot 10^{-12}$ W und kurzzeitige Strahlungsimpulse mit Energien $\geqslant 2 \cdot 10^{-13}$ Ws noch nachgewiesen werden.

Ein besonders empfindliches Gerät wurde von Martin und Bloor [188] entwickelt. Das Empfängerelement besteht aus einer Zinnschicht, die auf eine 3 $\mu$m dicke Glimmerscheibe aufgedampft ist. Die Widerstandsänderung wird mit einer Wechselstrombrücke bei 800 Hz gemessen. Wenn man die zu messende Strahlung durch eine rotierende Schlitz-

scheibe mit 10 Hz moduliert und das Signal mit einem Resonanzverstärker aufnimmt, so können Leistungen von $10^{-12}$ W nachgewiesen werden. Die empfindliche Fläche dieses Bolometers beträgt 2 x 3 $mm^2$. Die Zeitkonstante ist 1,2 s. Die Temperaturkonstanz wurde dadurch sehr hoch gemacht, daß die Ausgangsspannung des Bolometers zur Regelung verwendet wird.

Supraleitende Strahlungsempfänger können auch zum Nachweis von $\alpha$-Teilchen oder anderen hochenergetischen Partikeln verwendet werden. Ein Vorteil könnte die sehr kurze Totzeit solcher Geräte sein, die erreicht wird, wenn man den Arbeitspunkt sehr nahe bei der Übergangskurve wählt. Durch die Energie, die das Teilchen an den Film abgibt, wird eine Zone senkrecht zum Belastungsstrom normalleitend und liefert ein Spannungssignal. Sie verschwindet anschließend in Zeiten von der Größenordnung $10^{-7}$ s.

In Abschn. 4.4 (Abb. 55 und 56) haben wir gesehen, daß unterhalb von $T_c$ die Wärmeleitungen im normal- bzw. supraleitenden Zustand verschieden sind, weil mit abnehmender Temperatur mehr und mehr freie Ladungen zu Cooper-Paaren korreliert werden und gleichzeitig in einen einzigen Quantenzustand „kondensieren", in dem sie vom thermischen Haushalt des Supraleiters abgekoppelt sind. Da in guten Metallen die Wärmeleitung ganz überwiegend von den freien Ladungen getragen wird, kann beim Ausfall dieser Ladungen für den Wärmetransport die Wärmeleitfähigkeit um Größenordnungen abnehmen. Unterhalb von 1 K ist das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten $\kappa_n/\kappa_s$ für Blei schon größer als 200. Bei 0,3 bzw. 0,1 K wird $\kappa_n/\kappa_s$ gleich 500 bzw. 5000. Der Übergang kann bei Pb mit relativ kleinen Feldern von ca. 800 – 900 G erzwungen werden. Man kann also den Wärmewiderstand eines Pb-Drahtes bei 0,1 K durch das Einschalten eines Magnetfeldes um den Faktor 5000 verkleinern. Damit hat man ein recht gut arbeitendes Wärmeventil. Solche Anordnungen sind in einer Reihe von Experimenten verwendet worden, bei denen die tiefe Temperatur ($T < 0{,}5$ K) mit Hilfe der adiabatischen Entmagnetisierung erzeugt wurde. Mit supraleitenden Wärmeventilen wurde eine periodisch arbeitende Kältemaschine für 0,2 K entwickelt [189]. Die Arbeitssubstanz, ein paramagnetisches Salz, wurde dabei während der Magnetisierung an das Heliumbad und während der Entmagnetisierung an die Probe thermisch angekoppelt. Solche Apparaturen sind heute vollständig abgelöst worden durch die $He^3$-$He^4$-Mischungskryostaten, bei denen die Verdampfung von $He^3$ in flüssiges $He^4$ hinein (anstelle der Verdampfung ins Vakuum) Temperaturen bis zu ca. $10^{-2}$ K kontinuierlich aufrecht zu erhalten gestattet. Die supraleitenden Wärmeventile haben nach wie vor ihre Bedeutung für spezielle Meßprobleme in diesem Bereich unterhalb von 0,1 K.

Ein elektromagnetischer Hohlraumresonator (cavity) ist ein geschlossener, einfach geformter Hohlraum mit leitenden Wänden. In solchen Hohlräumen können elektromagnetische Schwingungen angeregt werden, bei denen im Inneren elektromagnetische Wechselfelder und in den Wänden hochfrequente Wechselströme auftreten. Die Frequenz hängt von den geometrischen Abmessungen des Hohlraums und von der räumlichen Struktur der Wechselfelder bzw. -ströme ab. Man kann in einem Hohlraum verschiedene Schwingungszustände (Moden) anregen. Für Frequenzen in der Größenordnung $10^{10}$ $s^{-1}$ (cm-Wellen) übernehmen die Hohlraumresonatoren alle Funktionen der elektrischen Schwingkreise, die für kleinere Frequenzen aus Kondensatoren und Spulen aufgebaut sind.

Der Verlust, d.h. die Energie, die aus der elektromagnetischen Schwingung durch Umwandlung in Wärme verloren geht, wird bestimmt durch den Hochfrequenzwiderstand der Hohlraumwände. Wie wir in Abschn. 8.5 gesehen haben, wird der Hochfrequenzwiderstand für Frequenzen $\nu \ll 2\,\Delta/h$ im supraleitenden Zustand sehr klein und sollte mit sinkender Temperatur wie die Konzentration der ungepaarten Elektronen abnehmen. Grundsätzlich müßte es demnach möglich sein, Hohlraumresonatoren mit beliebig kleiner Dämpfung dadurch zu erhalten, daß man Supraleiter als Wandmaterial verwendet und zu genügend tiefen Temperaturen abkühlt.

Resonatoren mit extrem kleiner Dämpfung bieten viele Vorteile. Einmal bestimmt die Dämpfung die Breite der Resonanzkurve. Je geringer die Dämpfung ist, um so schärfer ist die Resonanzkurve, um so besser ist damit die Eigenfrequenz des Resonators bestimmt. Sehr schwach gedämpfte Resonatoren sind hervorragende Frequenznormale.

Man drückt die Dämpfung oft durch Angabe einer Güte $Q$ aus. $Q/\pi$ gibt an, wieviel volle Schwingungen ein freischwingender Hohlraum ausführt, bis die Amplitude auf den e-ten Teil abgeklungen ist. Je geringer die Dämpfung ist, um so kleiner ist der Energieverlust pro Schwingung, um so größer ist demnach die Güte $Q$. Mit supraleitenden Hohlräumen (Innenwand des Hohlraumes aus Pb oder Nb) konnten Güten von ca. $10^9$ erreicht werden.

Begrenzt werden die Güten durch den Hochfrequenzrestwiderstand, der mit speziellen Eigenschaften der Oberfläche (Rauhigkeit, Oxidbildung u.ä.) zusammenhängt und z.Z. noch nicht voll verstanden ist. Er kann aber durch sorgfältige Behandlung der Oberfläche schon sehr klein gemacht werden. Nach der BCS-Theorie sollte die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Hochfrequenzwiderstandes für $T <$ ca. $0{,}5\,T_c$ gegeben sein durch [190]:

$$R = C\omega^{-n}\, e^{-A\frac{T_c}{T}} + R_{\text{rest}} \tag{9–20}$$

$\omega$ = Frequenz, $n \approx 2$, $A = \dfrac{\Delta}{k_B T_c}$ mit $\Delta$ = Energielücke und $k_B$ = Boltzmann-Konstante, $T_c$ = Übergangstemperatur, $R_{\text{rest}}$ = Hochfrequenzrestwiderstand, C = Konstante.

Die Abb. 167 gibt eine Messung des Hochfrequenzwiderstandes an Pb unterhalb von 4,2 K wieder. Wenn man den in der Abb. 167 angegebenen Restwiderstand von den gemessenen Werten abzieht, erhält man sehr gut die von der BCS-Theorie gegebene exponentielle Temperaturabhängigkeit (gestrichelte Gerade) [191].

Für die Meßtechnik sind Hohlraumresonatoren mit sehr kleinen Eigenverlusten deshalb wichtig, weil sie es erlauben, auch sehr kleine Verluste von Proben zu untersuchen, die in den Hohlraum gebracht werden.

Besonders stimuliert wurde das Interesse an supraleitenden Hohlräumen mit extrem großer Güte durch die Möglichkeit, sie für Linearbeschleuniger zu verwenden. In solchen Beschleunigern durchlaufen die Teilchen nacheinander eine Reihe von schwingenden Hohlräumen, deren Schwingungen so aufeinander abgestimmt sind, daß die Teilchen in den auftretenden elektrischen Feldern gerade immer beschleunigt werden. Da es sich um Wechselfelder handelt, kann in jeder Periode ein Teilchenschwarm beschleunigt werden, der gerade in die günstige Halbperiode eingeschossen wird. In Wirklichkeit können die vor-

handenen, mit normalleitenden Hohlräumen ausgestatteten Linearbeschleuniger[1] nur impulsartig mit langen Totzeiten (Tastverhältnis ca. 1/1000) betrieben werden, da die erforderlichen Hochfrequenzleistungen wegen der Verluste nicht im Dauerbetrieb aufgebracht werden können.

Hier bieten nun die supraleitenden Hohlräume wegen der sehr geringen Verluste große Vorteile. Es sollte möglich sein, einen supraleitenden Linearbeschleuniger kontinuierlich zu betreiben, d.h. in jeder Periode der Hochfrequenz einen Teilchenschwarm zu beschleunigen [190].

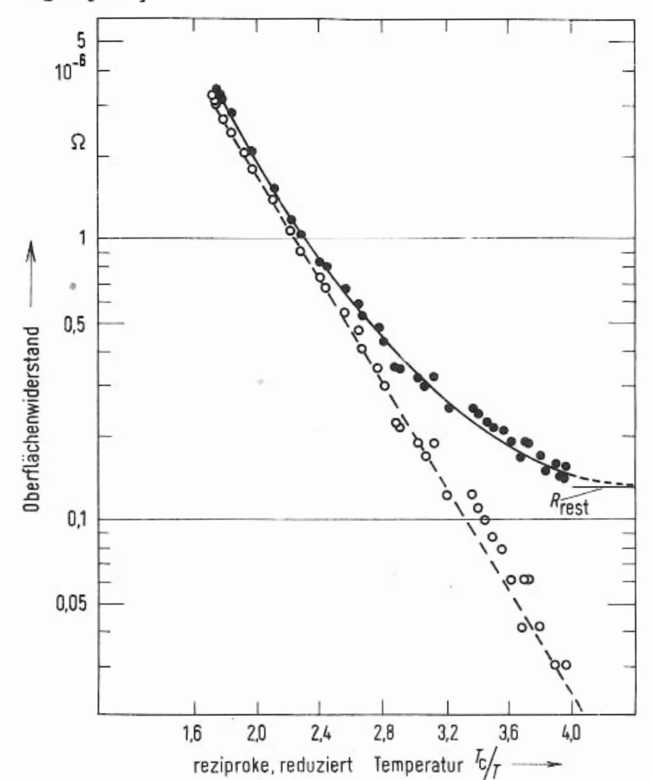



Abb. 167. Oberflächenwiderstand von Blei bei $2{,}8 \cdot 10^9\ \mathrm{s}^{-1}$ $T_c = 7{,}2$ K; $R_{\mathrm{rest}} = 0{,}13 \cdot 10^{-6}\ \Omega$
• gemessene Werte; ○ Werte nach Abzug von $R_{\mathrm{rest}}$ (nach [191]).

Ein solcher Beschleuniger würde einen nur noch mit der Hochfrequenz modulierten Teilchenstrom liefern, während die bisherigen Geräte in den Impulsen sehr hohe Teilchendichten verwenden, um auf den gewünschten mittleren Strom zu kommen. Mit der hohen Teilchendichte ergeben sich Schwierigkeiten statistischer Art. Bei vielen Hochenergieexperimenten werden seltene Ereignisse untersucht, indem man die Teilchenspuren ausmißt. Wenn in einem kurzen Zeitintervall sehr viele Primärteilchen ankommen, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß rein zufällig Kombinationen von Meßwerten auftreten, die das gesuchte Ereignis vortäuschen. Bei sehr seltenen Ereignissen ist diese statistische Verfälschung eine ernste Schwierigkeit. In den supraleitenden Beschleunigern könnte man bei gleichem

[1] Der größte dieser Beschleuniger wurde in Stanford (USA) gebaut. Er hat eine Länge von 3,2 km und eine Endenergie von 20 GeV (1 GeV = $10^9$ eV).

mittleren Strom eine sehr viel geringere Teilchendichte zulassen und würde damit die zufälligen Ereignisse stark vermindern.

Ein weiterer Vorteil bestünde darin, daß die Beschleuniger mit supraleitenden Hohlräumen eine höhere Beschleunigungsspannung pro Meter Länge erlauben, wodurch der ganze Beschleuniger kürzer werden könnte. Berechnungen haben gezeigt, daß der supraleitende Beschleuniger auch bei Berücksichtigung aller Kosten für die Kühlung bei ca. 1,8 K durch die Einsparung bei der Hochfrequenzleistung wesentlich billiger sein könnte. Diese Vorteile sind so attraktiv, daß z.Z. in Stanford (USA) und in Karlsruhe intensiv am Bau von Prototypen solcher supraleitender Beschleunigereinheiten gearbeitet wird.

Auch andere Möglichkeiten für den Einsatz von supraleitenden Hohlräumen in der Hochenergiephysik, z.B. als Teilchenseparatoren, werden eingehend studiert. Eine interessante Einsatzmöglichkeit liegt bei Hochspannungselektronenmikroskopen. Sehr gut definierte Spannungen von einigen MeV mit großen Strömen, wie sie bei solchen Elektronenmikroskopen erforderlich sind, können schon mit recht kleinen und damit handlichen supraleitenden Hochfrequenzeinheiten erhalten werden.

### *9.5.3. Tunnelkontakte als Sender und Empfänger sehr hochfrequenter Phononen und als Strahlungsempfänger für Mikrowellen*

Tunnelkontakte wie sie in Abschn. 3.3.3 beschrieben worden sind, können als Sender und Empfänger für Phononen (Schallquanten) verwendet werden. Gegenüber anderen Ultraschallquellen zeichnen sich die Tunnelkontakte mit Supraleitern dadurch aus, daß sie es gestatten, extrem hochfrequente Phononen zu erzeugen [192]. Das Auftreten der hochfrequenten Phononen ist leicht verständlich, wenn man die möglichen Anregungen für freie Elektronen in einem Supraleiter betrachtet. Diese Anregungen sind in Abb. 168 noch einmal gezeigt. Diese Abb. entspricht etwa der Abb. 37b. Wir verwenden hier lediglich der Einfachheit halber einen Tunnelkontakt mit identischen Supraleitern (z.B. Sn–SnO–Sn). Außerdem wollen wir die Verhältnisse bei sehr kleinen Temperaturen ($T \to 0$) behandeln, d.h. unter Bedingungen, bei denen praktisch keine ungepaarten Elektronen im Gleichgewicht vorhanden sind. Bei einer Spannung $U = 2\,\Delta/e$ wird der Tunnelstrom steil ansteigen (vergl. Abb.32c). In Abb.168 ist ein Zustand mit $U > 2\,\Delta/e$ dargestellt. Es fließt ein beachtlicher Tunnelstrom, der die Konzentration der ungepaarten Elektronen im Supraleiter II (rechte Seite) über den Gleichgewichtswert erhöht. Diese Elektronen haben nun im Supraleiter II fast ausschließlich das folgende Schicksal. Sie fallen zunächst durch die Abgabe von Energie an das Gitter (d.h. durch Erzeugung von Phononen) von der Energie $E = eU - \Delta$ an die untere Kante des Anregungsspektrums, also auf die Energie $E' = \Delta$. Dieser Vorgang läuft relativ rasch, nämlich in ca. $10^{-9}$ s ab. Dabei tritt ein kontinuierliches Phononenspektrum auf, das allerdings eine recht scharfe Kante bei der Energie $h\,\nu = eU - 2\,\Delta$ besitzt. Diese scharfe Kante kommt dadurch zustande, daß wegen der sehr hohen Zustandsdichte am unteren Rand der Anregungen die Zahl der Übergänge besonders groß ist, die in *einem* Schritt von $E = eU - \Delta$ auf $E' = \Delta$ führen. Dabei wird die Energie $eU - 2\,\Delta$ als Phonon abgegeben.

Der nächste Schritt, der bei tiefen Temperaturen mit sehr viel größeren Zeitkonstanten $\tau \approx 10^{-7}$ s abläuft, ist die Rekombination der ungepaarten Elektronen zu Cooper-Paaren.

Dabei werden Phononen mit der Energie $2\Delta$ erzeugt. Nehmen wir die Energielücke von Sn mit $2\Delta_{Sn} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ eV (Tab.5) an, so erhalten wir für diese Rekombinationsphononen eine Frequenz:

$$\nu_{2\Delta(Sn)} = \frac{2\Delta_{Sn}}{h} \approx 2{,}8 \cdot 10^{11}\ s^{-1} \tag{9–21}$$

Supraleiter mit größeren Energielücken würden die Erzeugung noch höherfrequenter Phononen gestatten. Es muß erwähnt werden, daß die Frequenz dieser monochromatischen Phononen um mindestens eine Größenordnung höher ist, als alle mit bisher bekannten Methoden zur Erzeugung monochromatischer Phononen erhaltenen Werte.

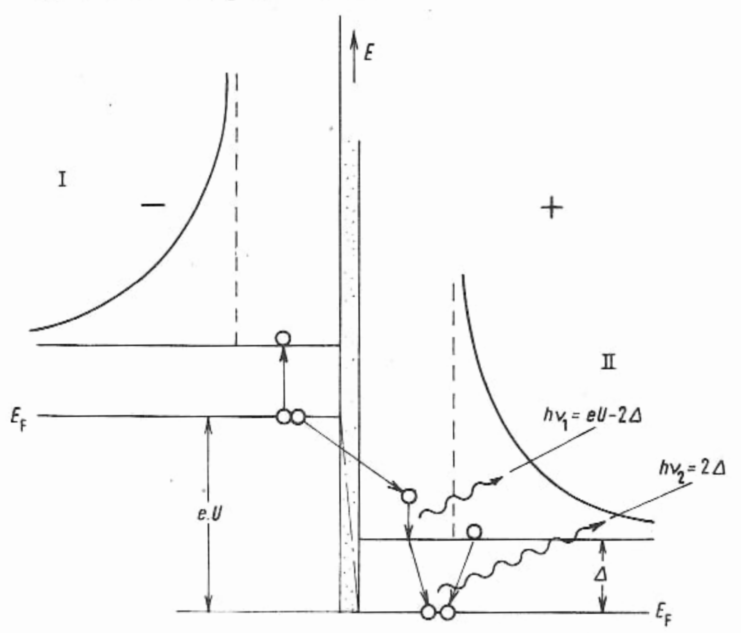



Abb. 168. Zur Phononenerzeugung in einem Tunnelkontakt. Es sind die möglichen Prozesse schematisch dargestellt. Dabei bleibt in I ein freies Elektron, während in II ein solches verbraucht wird. Diese Schwierigkeit entfällt sofort, wenn man in I zwei Cooper-Paare aufbricht.

Auch der Nachweis solcher hochfrequenter Phononen gelingt mit supraleitenden Tunneldioden. Dazu wählt man für die Nachweisdiode einen Arbeitspunkt $U < 2\,\Delta/e$ (vergl. z.B. Abb.32c für den Fall $\Delta_I = \Delta_{II}$). Der Tunnelstrom ist sehr klein, da er nur von den bei der gewählten Temperatur vorhandenen ungepaarten Elektronen getragen werden kann. Trifft aber die Phononenstrahlung mit der Energie $2\Delta$ ein, so können diese Phononen Cooper-Paare aufbrechen. Damit steigt der Tunnelstrom an. Die Zunahme des Stromes ist proportional zum Phononenstrom, d.h. zur Zahl der pro Sekunde in dem Tunnelkontakt absorbierten Phononen.

Die Möglichkeit, monochromatische Phononen so hoher Frequenz zu erzeugen, eröffnet einen ganz neuen Bereich für die Phononenspektroskopie. Es ist mit diesen Schallquanten

im Prinzip möglich, eine Fülle von Anregungszuständen im festen Körper zu untersuchen, die bisher aufgrund ihrer Energie nur mit elektromagnetischen Wellen studiert werden konnten. Dabei besteht für Metalle die große Schwierigkeit, daß die hochfrequenten elektromagnetischen Wellen wegen der guten elektrischen Leitfähigkeit nur in eine sehr dünne Oberflächenschicht eindringen können (Skineffekt). Die hochfrequenten Schallwellen dagegen unterliegen dieser Beschränkung nicht. Sie können bei Metallen ebenso wie bei Isolatoren in das Innere eindringen und dort Übergänge in angeregte Zustände erzeugen.

Neben den monochromatischen Phononen mit $h\nu = 2\,\Delta$ kann im Prinzip auch das kontinuierliche Spektrum wegen der recht scharfen Kante [193a] bei $h\nu = eU - 2\,\Delta$ gut für spektroskopische Zwecke verwendet werden. Man kann diese Kante durch Variation der Spannung $U$ am Tunnelkontakt verschieben. Überstreicht man dabei eine Anregungsenergie, so wird eine besonders hohe Absorption der Phononen in einem engen Bereich der Spannung $U$ auftreten. Diese Spektroskopie bei extrem hohen Phononenfrequenzen mit supraleitenden Tunnelkontakten wird zur Zeit entwickelt [193b].

Bei der Behandlung des Josephson-Wechselstromes in Abschn. 3.4.2 haben wir schon gesehen, daß ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld eine charakteristische Struktur in die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Tunnelkontaktes bringt. Giaever nutzte diesen Einfluß des Mikrowellenfeldes auf den Tunnelkontakt aus, um den Josephson-Wechselstrom nachzuweisen (s. Abschn. 3.4.2). Ebenso können solche Kontakte zum Nachweis irgendwelcher externer Mikrowellenstrahlung verwendet werden. Es wurden unter anderem Anordnungen entwickelt, die mit diesem Effekt eine Strahlungsleistung von $5 \cdot 10^{-13}$ W bei einer Frequenz von $7 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$ nachzuweisen gestatten [194].

### *9.5.4. Supraleitende Magnetometer*

Die Tatsache, daß die Gesamtheit der Cooper-Paare in einem einzigen quantenmechanischen Zustand ist und deshalb eine wohldefinierte Phase besitzt – wir haben in Abschn. 3.4 diese Eigenschaft als „Phasenkohärenz“ bezeichnet –, bildet die Grundlage für die Konstruktion von Magnetometern mit extrem hoher Empfindlichkeit. In den Abschn. 3.2 und 3.4 haben wir die Flußquantisierung und die Josephson-Effekte als besonders charakteristische Folgen dieser Phasenkohärenz kennengelernt. Diese beiden Phänomene sind es auch, die zur hochempfindlichen Messung des Magnetfeldes verwendet werden können. Im folgenden sollen nur einige Möglichkeiten diskutiert werden, um an ihnen die Grundlagen dieser neuen Meßinstrumente zu erläutern.

In Abb. 44 ist der kritische Strom durch einen Josephson-Doppelkontakt als Funktion des Magnetfeldes dargestellt. Der Abstand zwischen den Maxima bzw. Minima entspricht einer Änderung des magnetisches Flußes durch die Fläche des Doppelkontaktes (Abb. 43) um ein Flußquant $\Phi_0 \approx 2 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{G \cdot cm^2}$. Es ist klar, daß solche Anordnungen eine hochempfindliche Messung des Magnetfeldes gestatten.

Die Herstellung von Josephson-Kontakten mit geeigneten Oxidschichten ist nicht ganz einfach. Deshalb hat man sich bemüht, die sehr dünnen Oxidschichten durch andere Anordnungen zu ersetzen. Die entscheidende Funktion der Josephson-Kontakte ist es, zwei Supraleiter dadurch nur *schwach* aneinander zu koppeln, daß sie einen Bereich mit sehr

geringer Anzahl von Cooper-Paaren zwischen den beiden Supraleitern enthalten. Dieser Bereich soll nur einen, zwar endlichen, aber sehr geringen Austausch von Cooper-Paaren erlauben, und damit die gewünschte schwache Kopplung (weak link) herstellen.

Diese Funktion können neben den Oxidschichten auch normalleitende Schichten, Doppelschichten und Punktkontakte erfüllen. In Abb.169 sind diese Möglichkeiten schematisch dargestellt. Die Oxidbarrieren müssen sehr dünn sein, um überhaupt einen Austausch von Cooper-Paaren zu erlauben. Es bereitet einige Schwierigkeiten, Oxidschichten mit einer homogenen Dicke von nur 10 – 20 Å ohne mirkoskopische Löcher herzustellen. Die SNS-Kontakte (169b) dagegen können mit sehr viel größerer Dicke des Normalleiters arbeiten, einfach weil die Cooper-Paare in ein normalleitendes Metall sehr viel tiefer eindringen können als in eine Oxidschicht. Die Abklingtiefe der Cooper-Paarkonzentration (s. Abschn. 8.4) hängt auch von der freien Weglänge der Elektronen ab. Bei sehr großer freier Weglänge (geringem Störgrad) können normalleitende Schichten bis zu einigen $10^3$ Å verwendet werden. Der entscheidende Unterschied zwischen den Oxid- und den Normalleiter Kontakten liegt in ihrem Normalwiderstand. Bei den Oxidkontakten hat man in der Regel Widerstände zwischen 0,1 und 1 Ω, bei den SNS-Kontakten dagegen ca. $10^{-6}$ Ω.

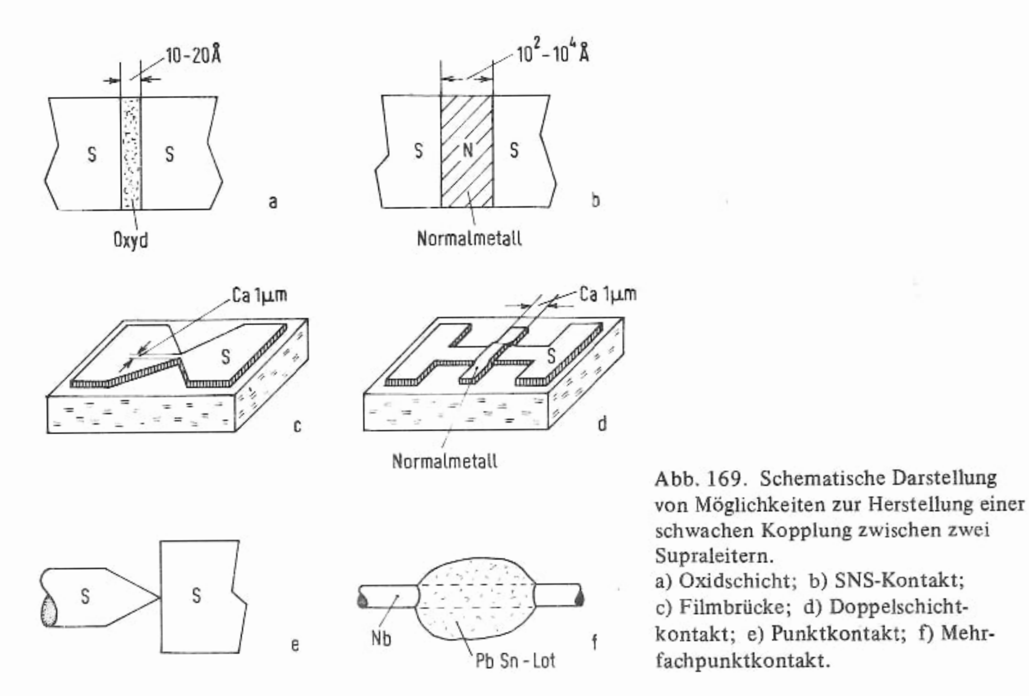



Abb. 169. Schematische Darstellung von Möglichkeiten zur Herstellung einer schwachen Kopplung zwischen zwei Supraleitern.
a) Oxidschicht; b) SNS-Kontakt; c) Filmbrücke; d) Doppelschichtkontakt; e) Punktkontakt; f) Mehrfachpunktkontakt.

Entsprechend sind die elektrischen Spannungen über dem Kontakt beim Überschreiten des kritischen Stromes (ca. 1 mA) im einen Fall $10^{-4} - 10^{-3}$ V, im anderen dagegen $10^{-9}$ V. Auch diese kleinen Spannungen können mit supraleitenden Galvanometern ohne Schwierigkeiten gemessen werden. Auf diese Weise wurde gezeigt, daß auch der SNS-Kontakt Josephson-Effekte ergibt [195]. Der extrem kleine Innenwiderstand kann für manche meßtechnische Anwendung von Vorteil sein.

Die Filmbrücke (169c) besteht lediglich aus einer engen Einschnürung, die aufgrund ihres sehr kleinen Querschnittes den Austausch von Cooper-Paaren begrenzt. Es ist auch hier nicht ganz leicht, die gewünschten Breiten von nur ca. 1 $\mu$m reproduzierbar herzustellen. Eine Variante der Filmbrücke stellt der Doppelschichtkontakt dar. Hier wird durch einen quergedampften Normalleiter über den Proximity-Effekt (s. Abschn. 8.4) eine Brücke erzeugt, die eine wesentlich geringere Cooper-Paarkonzentration besitzt. Es ist experimentell etwas einfacher, einen genügend schmalen Streifen (Breite ca. 1 $\mu$m) eines Normalleiters aufzudampfen, als eine sehr enge Filmbrücke wohldefiniert herzustellen. Dabei wird zweckmäßigerweise zunächst der schmale Normalleiter mit einer Photo-Ätztechnik hergestellt und der Supraleiter darüber gedampft.

Besonders einfach sind die Punktkontakte. Bei ihnen wird lediglich eine Spitze gegen eine Fläche gedrückt. Der Auflagedruck bedingt die Brückenfläche. Damit lassen sich sehr leicht die gewünschten Kontakteigenschaften herstellen und gegebenenfalls nachjustieren. Eine Variante des Punktkontaktes ist die in Abb. 169f dargestellte Anordnung. Hier ist einfach ein dünner Niobdraht ($d \approx 10^{-2}$ cm) mit einem Löttropfen aus supraleitendem Material (Pb + Sn) umgeben. Der Tropfen benetzt wegen der Oxidhaut des Nb-Drahtes nicht. Er hat nur wenige punktförmige Berührungen mit dem Nb und stellt damit einen Mehrfachkontakt dar. Wenn mehr als zwei Punktkontakte vorliegen, werden im Josephson-Gleichstrom (s. Abschn. 3.4.1) mehrere Perioden gefunden, die den verschiedenen Flächen zwischen den Punktkontakten entsprechen.

Die Strom-Spannungslinien der verschiedenen Kopplungsanordnungen unterscheiden sich in ihren Stabilitätseigenschaften. Die Stabilität einer „fallenden" Kennlinie (Abb. 38) hängt vom Widerstand, der Kapazität und der Induktivität des gesamten Kreises ab. Die Anordnungen in Abb. 169 haben u.a. sehr unterschiedliches kapazitives Verhalten.

Die in Abb. 169f dargestellte Anordnung wurde von Clarke als hochempfidnliches Galvanometer entwickelt [195]. Sie wird in der Literatur häufig als SLUG (superconducting low-inductance undulatory galvanometer) bezeichnet. Das Meßprinzip wird aus Abb. 170 ersichtlich. Der zu messende Strom $I$ fließt durch den Nb-Draht und erzeugt um den Draht ein zirkuläres Magnetfeld. Zwischen den zwei Punktkontakten A und B durchdringt das Magnetfeld eine Fläche, die im wesentlichen gegeben ist durch den Abstand $l_{AB}$ der Punktkontakte und die Eindringtiefen $\lambda_{Nb}$ bzw. $\lambda_{PbSn}$. Die isolierende Oxidschicht auf dem Nb-Draht können wir als dünn ansehen gegen die Eindringtiefen. Unter diesen Annahmen ist es leicht, den Strom abzuschätzen, bei dem gerade ein Flußquant $\Phi_0$ durch die Fläche zwischen den Punktkontakten geht. Es ist:

$$B = \mu_0 \frac{I}{2\pi r_{Nb}} \quad ; \quad \Phi = B \cdot F = \mu_0 \frac{I}{2\pi r_{Nb}} \; l_{AB} \left\{ \lambda_{Nb} + \lambda_{PbSn} \right\} \tag{9–22}$$

$$I_{\Phi_0} = \Phi_0 \frac{2\pi r_{Nb}}{\mu_0 l_{AB} \{\lambda_{Nb} + \lambda_{PbSn}\}} \tag{9–23}$$

mit $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{G\,cm^2} = 2 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{Vs}$; $2\, r_{Nb} = 10^{-4}\,\mathrm{m}$; $l_{AB} = 5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}$
$\lambda_{Nb} = 5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{m}$; $\lambda_{PbSn} = 10^{-7}\,\mathrm{m}$ und $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\,\mathrm{Vs/Am}$
wird $I_{\Phi_0} = 7 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{A}$.

Schickt man nun durch die Anschlüsse 1 und 2 einen Strom $i_s$ und mißt den kritischen Wert von $i_s$ als Funktion von $I$, so erhält man eine periodische Abhängigkeit, wie sie in Abb. 170b dargestellt ist. Diese periodische Änderung des kritischen Stromes entspricht in ihrer physikalischen Ursache ganz der in Abb. 44 gezeigten. Die hier verwendete Anordnung hatte offenbar nur zwei Punktkontakte. Die Konstanz der Amplitude zeigt außerdem, daß es sich um sehr kleine Punktkontakte handelt. Die Fläche des Einzelkontaktes bestimmt ja die Einhüllende der Amplitudenstruktur (s. Abschn. 3.4). Die oben gegebene Abschätzung ging von den geometrischen Daten dieser Anordnung aus. Die Übereinstimmung ist auch quantitativ befriedigend.

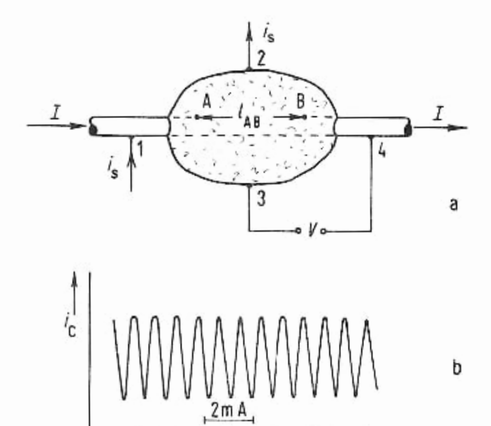



Abb. 170. a) SLUG mit den Kontakten zur Messung des kritischen Stromes $i_c$.
b) Kritischer Strom $i_c$ als Funktion des Stromes durch den Nb-Draht für eine Anordnung mit zwei wirksamen Punktkontakten.
c) $i_c = f(I)$ für ein SLUG mit mindestens 3 Punktkontakten (nach [195]).

Häufig hat man bei den SLUGs mehrere Punktkontakte. Die Abb. 170c zeigt die $i_c(I)$-Abhängigkeit für eine Anordnung, bei der mindestens drei Punktkontakte vorhanden waren, wobei die wirksamen Flächen offenbar sehr unterschiedliche Größe hatten.

Für die Messung des kritischen Stromes wurde ein sinusförmiger Wechselstrom mit einer Frequenz von 20 kHz durch die Anschlüsse 1 und 2 zugeführt. Die Amplitude dieses Wechselstromes wird etwas größer als die maximale kritische Stromstärke gewählt. In jeder Halbperiode tritt dann ein Spannungsimpuls auf, dessen zeitliche Länge davon abhängt, wie lange der kritische Strom überschritten ist. Mit abnehmendem kritischen Strom werden bei gleicher Amplitude des Wechselstromes die Spannungsimpulse immer länger. Man kann nun diese Änderung des Spannungssignals an den Kontakten 3 und 4 in verschiedener Weise messen. Man kann z.B. die Spannungsimpulse nach Verstärkung integrieren. So konnten Änderungen des Stromes $I$ von $10^{-7}$ A recht einfach nachgewiesen werden[1]. Hier hat man also bereits ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $10^{-7}$ A bei einem nahezu beliebig kleinen Innenwiderstand. Mit einem solchen Instrument kann man

[1] Ein anderes Verfahren bestimmt die Phasenlage des Einsatzpunktes der Spannung relativ zum Stromsignal und erhält daraus den kritischen Strom.

natürlich auch sehr kleine Spannungen messen, sofern die Spannungsquelle selbst einen kleinen Innenwiderstand hat. Es wurde z.B. die Strom-Spannungs-Charakteristik eines SNS-Kontaktes mit einem SLUG ausgemessen [195].

Zu einem hochempfindlichen Magnetometer wird ein SLUG dadurch, daß man die beiden Enden des Nb-Drahtes verbindet, so daß ein voll supraleitender Ring entsteht. Änderungen des Magnetfeldes von ca. $10^{-8}$ G können dann bei einer Ringfläche von ca. 2 $cm^2$ nachgewiesen werden. Dabei wird am zweckmäßigsten eine Kompensationsmethode verwendet. Das Signal aus dem Magnetometer wird verstärkt und zur Steuerung einer Hilfsspule verwendet, die jede Änderung des Magnetfeldes gerade kompensiert. Der Kompensationsstrom ist dann ein Maß für die Feldänderung. Das Kompensationsverfahren hat den Vorteil, daß die Messung unabhängig wird von den Einzelheiten der $i_c(I)$-Kurve. Die SLUGs zeichnen sich durch ihre Einfachheit aus. Sie sind aber um eine bis zwei Größenordnungen unempfindlicher als eine andere Gruppe von Magnetometern, die man unter dem Namen SQUID zusammenfaßt.

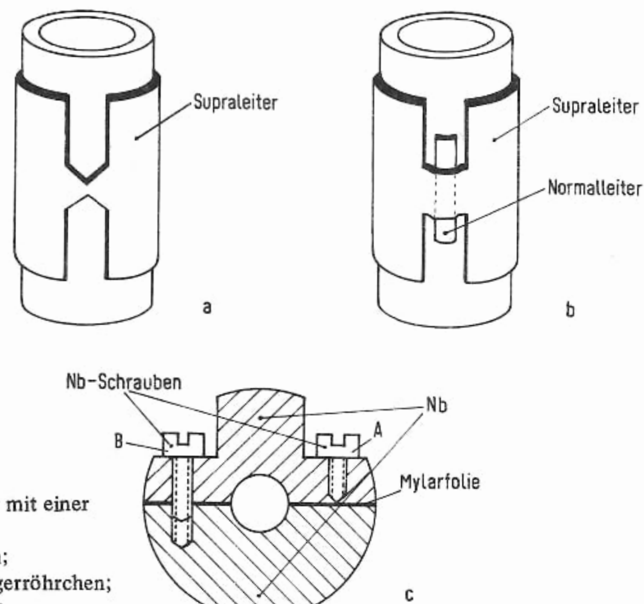



Abb. 171. Supraleitende Zylinder mit einer Stelle schwacher Kopplung..
a) Filmbrücke auf Trägerröhrchen;
b) Doppelschichtkontakt auf Trägerröhrchen;
c) Niobzylinder mit Punktkontakt.

Die SQUID's (Superconducting Quantum Interferometer Devices) sind supraleitende Ringe oder Zylinder mit einem Bereich schwacher Kopplung. In Abb. 171 a–c sind 3 Möglichkeiten dargestellt. Bei den Anordnungen a und b handelt es sich um dünne supraleitende Zylinder, die auf Trägerröhrchen aufgedampft werden. Der Bereich schwacher Kopplung (weak link) wird hier durch eine Filmbrücke bzw. durch einen Doppelschichtkontakt hergestellt. Die Anordnung c besteht aus kompaktem Material, z.B. Niob [196]. Der Zylinder wird aus zwei Hälften zusammengesetzt, die mechanisch entweder durch isolierende Kunststoffschrauben oder durch Umwickeln mit Nylonfäden zusammengehalten werden. Beide Zylinderhälften sind durch eine Mylarfolie elektrisch von einander isoliert. Die schwache

Kopplung wird hier durch einen Punktkontakt über Schraube A realisiert. Die Schraube B dagegen wird fest angezogen und stellt damit eine ideale Kopplung der beiden Zylinderhälften dar.

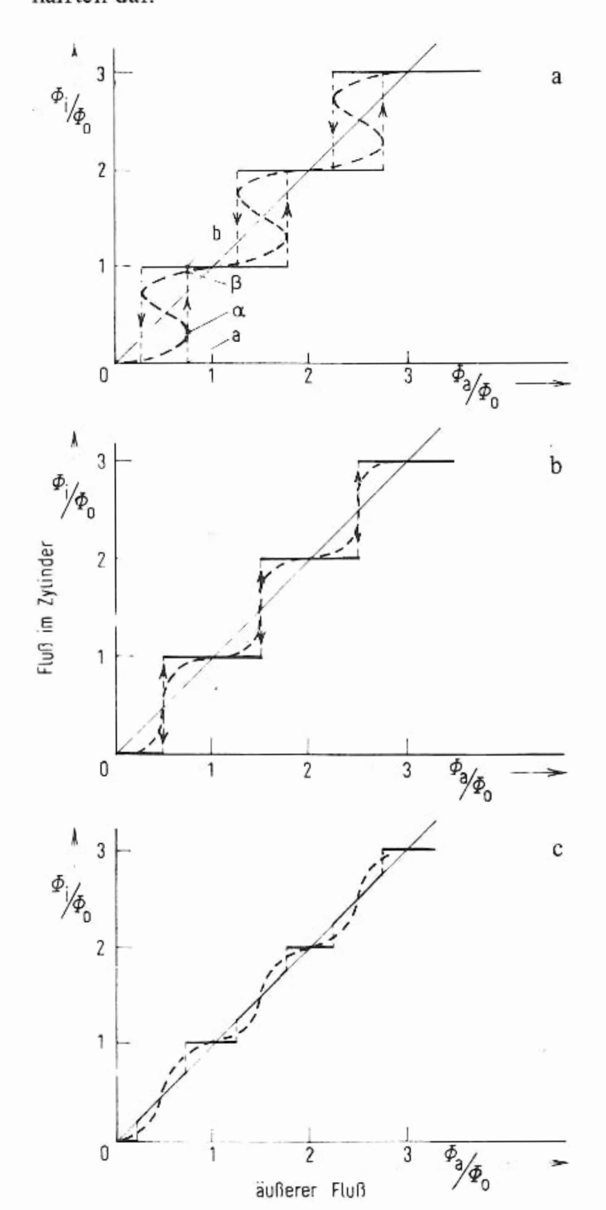



Abb. 172. Magnetischer Fluß $\phi_i$ in einem Zylinder mit einem Bereich schwacher Kopplung in Abhängigkeit von $\phi_a = B_a \cdot F_Z$.
$F_Z$ = Zylinderquerschnitt
– – – Verlauf für einen Josephson-Kontakt.

Für ein Verständnis der SQUIDs ist es entscheidend, sich klarzumachen, wie ein solcher supraleitender Zylinder mit einer „schwachen Stelle" auf ein von außen angelegtes Magnetfeld reagiert. Dazu betrachten wir die Variation des magnetischen Flußes $\Phi_i$ durch den Zylinder in Abhängigkeit vom Außenfeld $B_a$. Ein Zylinder ohne den Bereich schwa-

cher Kopplung schirmt das Außenfeld solange ab, bis der kritische Strom des Supraleiters erreicht wird. Bei weiterer Steigerung von $B_a$ tritt magnetischer Fluß in den Zylinder ein. Dieses Verhalten ist für das Beispiel eines supraleitenden Ringes in Abb. 97 dargestellt.

Der Bereich schwacher Kopplung hat nun einen sehr viel kleineren kritischen Strom als der übrige Supraleiter. Dadurch ermöglicht er – das ist seine entscheidende Aufgabe – schon bei sehr viel kleineren Feldern $B_a$ ein Eindringen des magnetischen Flußes in den Zylinder. Bei den damit möglichen kleinen Variationen des Flußes $\Phi_i$ im Zylinder wird die Quantisierungsbedingung (s. Abschn. 3.2) sichtbar, indem eine ausgeprägte Struktur in die $\Phi_i - B_a$-Variation kommt. Diese Struktur kann zur Erzeugung elektrischer Signale und damit zur Ausmessung sehr kleiner Änderungen des Feldes $B_a$ verwendet werden.

Für Details dieser $\Phi_i$-Variation ist neben der Flußquantisierung nicht allein der kritische Strom, sondern auch das spezielle Strom-Spannung-Verhalten der schwachen Stelle wichtig. Dadurch können die Verhältnisse sehr kompliziert werden. Wir beschränken uns im folgenden auf eine qualitative Diskussion einiger charakteristischer Beispiele.

In Abb. 172 a–c ist die $\Phi_i$-Variation als Funktion des Außenfeldes $B_a$ für drei verschiedene Werte des kritischen Stromes $i_c$ aufgetragen. Für alle Überlegungen ist das Flußquant $\Phi_0$ die entscheidende Größe. Es ist daher zweckmäßig, sowohl $\Phi_i$ als auch das äußere Feld $B_a$ auf $\Phi_0$ zu beziehen. Wir stellen deshalb in Abb. 172 $\Phi_i/\Phi_0$ als Funktion von $\Phi_a/\Phi_0$ dar. $\Phi_a$ ist der magnetische Fluß, der von $B_a$ im Zylinder erzeugt wird, wenn keine Ströme fließen. Es ist $\Phi_a = B_a \cdot F_Z$ mit $F_Z$ = Querschnittsfläche des Zylinders. In den drei Teilbildern a–c der Abb. 172 sind die folgenden Bedingungen für den kritischen Strom $i_c$ angenommen.

a) $L \cdot i_c = 3\,\Phi_0/4$
b) $L \cdot i_c = \Phi_0/2$
c) $L \cdot i_c = \Phi_0/4$

$L$ ist der Selbstinduktionskoeffizient des Zylinders. $L \cdot i_c$ ist dann der maximale Fluß, der durch den Suprastrom $i_s$ in dem Zylinder erzeugt werden kann[1]:

Lassen wir in Abb. 172a den Fluß $\Phi_a$ von null ausgehend anwachsen, so wird in dem Zylinder ein Abschirmstrom $i_s$ angeworfen, der das Zylinderinnere gegen das Eindringen von Fluß abschirmt. Nehmen wir zunächst an, daß diese Abschirmung bis zum kritischen Wert $i_c$ des Suprastromes vollständig ist. Dann bleibt $\Phi_i$ gleich null bis zu dem Wert $\Phi_a = L \cdot i_c = 3\,\Phi_0/4$ (Punkt a). Beim Überschreiten dieses Wertes muß Fluß in den Zylinder eintreten. Dies geschieht in der Weise, daß ein volles Flußquant in den Zylinder eindringt. Der Zylinder geht in den nächsten Quantenzustand mit einem Flußquant im Inneren über. In diesem Zustand fließt nun ein Suprastrom $i_s$ so, daß er den Außenfluß $\Phi_a$ gerade auf ein Flußquant *verstärkt*. Wir können auch sagen, daß der Suprastrom sich von $i_c$ um den Wert $-\Phi_0/L$ geändert hat. Der neue Suprastrom im Punkt b ist gegeben durch:

$$i_s = i_c - \Phi_0/L = 3\,\Phi_0/4\,L - \Phi_0/L = -\Phi_0/4\,L \qquad (9\text{–}24)$$

---

[1] Ein Zylinderchen von 1 cm Länge und 1 mm Durchmesser hat einen Selbstinduktionskoeffizienten $L$ von ca. $10^{-10}$ H. Ein kritischer Strom von $2 \cdot 10^{-5}$ A (= 10 $\mu$A) erzeugt gerade ein Flußquant $\Phi_0$.

Mit weiterer Steigerung von $\Phi_a$ nimmt nun $i_s$ im gleichen Quantenzustand des Zylinders ab. Bei $\Phi_a = \Phi_0$ wird $i_s$ gleich null. Dann beginnt die periodische Wiederholung. Der Übergang in den Zustand mit zwei Flußquanten erfolgt bei $\Phi_a = 7\,\Phi_0/4$. Wir wollen noch erwähnen, daß bei einer Absenkung von $\Phi_a$ eine Hysterese auftritt. Der Übergang von dem Zustand mit zwei Flußquanten zu dem mit nur einem Flußquant erfolgt bei $\Phi_a = 2\,\Phi_0 - 3\,\Phi_0/4 = 5\,\Phi_0/4$.

Wir haben hier ein Verhalten der schwachen Stelle angenommen, bei dem der jeweils vorliegende Zustand des Zylinders mit $\Phi_i = n\,\Phi_0$ bis zum kritischen Strom $\pm i_c$ stabilisiert wird. Filmbrücken haben weitgehend diese Eigenschaft.

Für einen idealen Josephson-Kontakt (s. Abschn. 3.4) mit dem kritischen Strom $i_c = 3\,\Phi_0/4\,L$ kann die gestrichelt dargestellte $\Phi_i$-Abhängigkeit berechnet werden [196]. Bei Punkt $\alpha$ wird auch diese Abhängigkeit instabil, der Zylinder geht nach Punkt $\beta$. Wegen der Phasenbeziehungen am Josephson-Kontakt kann hier $\Phi_i$ von den Werten $n \cdot \Phi_0$ abweichen. Der Fluß $\Phi_i$ bestimmt die Phasendifferenz über dem Kontakt und damit den Josephson-Strom.

Das Teilbild b in Abb. 172 wird nach dieser Diskussion unmittelbar verständlich. Hier kann der supraleitende Ringstrom die einzelnen Quantenzustände mit $\Phi_i = n \cdot \Phi_0$ gerade bis $\Phi_a - \Phi_i = \pm\,\Phi_0/2$ stabil halten. Bei Zu- und Abnahme von $\Phi_a$ tritt keine Hysterese auf.

Für noch kleinere kritische Ströme – im Teilbild c von Abb. 172 ist der Fall $L \cdot i_c = \Phi_0/4$ dargestellt – schmiegt sich die $\Phi_i$ – Abhängigkeit des Zylinders mit Josephson-Kontakt noch enger an die Gerade $\Phi_i = \Phi_a$ an. Für einen Kontakt mit vollständiger Abschirmung bis $i_c$ ergibt sich die ausgezogene Kurve [196]. Zwischen den Quantenzuständen mit einer ganzen Zahl von Flußquanten muß das weak link normalleitend sein. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend. Es wird aber durch die folgende Überlegung verständlich. Würde das weak link supraleitend sein für $L \cdot i_c < \Phi_a < \Phi_0 - L \cdot i_c$ so würde man, da wir vollständige Abschirmung vorausgesetzt haben, einen Weg finden können, der um den Zylinder führt und voll in stromfreiem Gebiet liegt. Dann aber müßte nach Abschn. 3.2 $\Phi_i = n\,\Phi_0$ werden, d.h. es müßte $i_s > i_c$ gelten. Da das nicht möglich ist, kann die (im supraleitenden Zustand voll abschirmende) Brücke nur normalleitend sein. Die Kondensationsenergie der Cooper-Paare in dem weak link reicht nicht aus, um den erforderlichen Suprastrom anzuwerfen.

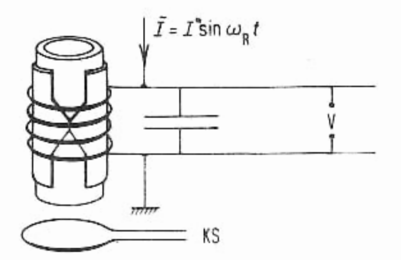



Abb. 173. Schematische Darstellung des Resonanzkreises eines SQUIDs.
Die Spannung $V$ wird verstärkt und gleichgerichtet.
KS ist eine Kompensationsspule. Sie wird in einer Rückkopplung dazu verwendet, kleine Feldänderungen $\Delta\Phi_g$ zu kompensieren.

Natürlich kann man auch annehmen, daß die Konzentration der Cooper-Paare stark vom Strom abhängt. Dann könnte der Kontakt seine volle Abschirmung verlieren, wenn diese Konzentration klein wird. Damit würde das weak link mehr das Verhalten eines Josephson-Kontaktes annehmen.

Wir haben dieses Verhalten eines supraleitenden Zylinders mit einer Stelle schwacher Kopplung etwas ausführlicher behandelt, weil dabei noch einmal die Bedeutung der Flußquantisierung besonders klar hervortritt. Für das Funktionieren eines SQUIDs ist die $\Phi_i$-Abhängigkeit im einzelnen nicht von Bedeutung. Wesentlich ist nur, daß die Flußänderungen um jeweils ein Flußquant $\Phi_0$ ziemlich scharf erfolgen. Dazu sollte $i_c$ größer als $\Phi_0/2L$, aber nicht zu groß sein. Für zu großes $i_c$ können Flußsprünge mit mehreren Quanten erfolgen. Die scharfen Änderungen von $\Phi_i$ werden in Spannungssignale umgesetzt. Dazu bringt man den Zylinder in die Spule eines Schwingkreises (Abb. 173). Eine möglichst starke Ankopplung ist für den Betrieb besonders günstig. Der Schwingkreis wird in seiner Resoanzfrequenz $\omega_R$ (im Bereich von einigen $10^6$ Hz) betrieben. Die Spule erzeugt ein Wechselfeld $\widetilde{B}$, das wir ähnlich wie in Abb. 172 über den normierten Fluß $\widetilde{\Phi}/\Phi_0$ ausdrücken. Es ist

$$\widetilde{\Phi} = \Phi^* \sin \omega_R t \tag{9–25}$$

Der gesamte äußere Fluß $\Phi_a$, den das SQUID spürt, ist dann die Summe aus dem Fluß $\Phi_g$ des zu messenden Gleichfeldes und dem Fluß des Wechselfeldes $\widetilde{\Phi}$

$$\Phi_a = \Phi_g + \Phi^* \sin \omega_R t \tag{9–26}$$

Immer wenn nun ein Flußquant in den Zylinder eindringt, wird ein Spannungsstoß auftreten. Die Folge dieser Spannungsstöße bei vorgegebenem $\Phi_g$ und $\Phi^*$ liefert das Signal. Zur Messung wird nur die Komponente dieses Signals bei $\omega_R$ verwendet[1]. Die Amplitude dieser Komponente bei $\omega_R$ hängt nun in sehr charakteristischer Weise periodisch von $\Phi^*$ und $\Phi_g$ ab [197].

Die Abb. 174 zeigt schematisch diese periodische Abhängigkeit. In beiden Fällen hat die Periode die Länge $\Phi_0$. Die Periodizität mit $\Phi^*$ ist leicht verständlich. Wenn man die Amplitude des Wechselfeldes vergrößert, werden pro Periodendauer $T = 2\pi/\omega_R$ immer mehr Flußquanten in den Zylinder eindringen, d.h. es werden immer mehr Spannungsstöße auftreten. Dadurch nimmt natürlich die mittlere Signalspannung $V$ zu. Diese Zunahme erfolgt nicht linear mit $\Phi^*$, da das Eindringen eines neuen, zusätzlichen Flußquants pro Periode bei einer Steigerung von $\Phi^*$ nur erfolgen kann, wenn $\Phi_a$ die nächste Stufe in der $\Phi_i$-Abhängigkeit gemäß Abb. 172 überschreitet.

Etwas schwieriger ist es, eine anschauliche Erklärung für die Periodizität von $V$ mit variablem Gleichfeld (gemessen in $\Phi_g/\Phi_0$) zu geben. Diese Periodizität wird erst aus einer Fourier-Analyse der zeitlichen Folge der Spannungsstöße verständlich, da bei konstanter Wechselfeldamplitude $\Phi^*$ nur eine Veränderung dieser zeitlichen Folge die Amplitude der Grundfrequenz verändern kann. Wir betrachten ein besonders einfaches Beispiel.

Es sei für unsere Anordnung $L \cdot i_c = \Phi_0/2$. Dann haben wir nach Abb. 172b keine Hystereseeffekte in der $\Phi_i$-Abhängigkeit. Für das Wechselfeld nehmen wir eine Amplitude $\Phi^*$

---

1 Die Spannungsstöße können sehr scharf sein. Die Fourier-Zerlegung der Impulsfolge enthält natürlich auch viele andere Frequenzen. Hier wird nur die Änderung der Amplitude der Grundfrequenz $\omega_R$ betrachtet.

an, die etwas kleiner ist als $3\,\Phi_0/2$. Das Eindringen der Flußquanten soll so schnell gegen die Periodendauer des Wechselfeldes erfolgen, daß wir die auftretenden Spannungsstöße als scharfe Spitzen annehmen können. Unter diesen vereinfachenden Annahmen, die aber keine Einschränkung der Allgemeinheit unserer Betrachtungen bedeuten, erhalten wir die in Abb. 175a und b dargestellten Ergebnisse. Immer wenn $\Phi_a = \Phi_g + \Phi^* \sin \omega_R t$ die Werte $\pm 1/2\,\Phi_0$, $\pm 3/2\,\Phi_0$, $\pm 5/2\,\Phi_0$ (allgemein $(2n+1)/2\,\Phi_0$) erreicht, wird die Flußquantenzahl im Zylinder um eins geändert. Zuschalten eines Gleichfeldes bedeutet einfach Verschiebung der Kurve $\Phi_a = \Phi_g + \Phi^* \sin \omega_R t$ nach oben. Dabei entstehen an den Stellen der Maxima von $\Phi_a$ neue Impulse, während bei den Minima solche verschwinden. Mit steigendem $\Phi_g$ verschieben sich alle Impulse in Richtung der Minima von $\Phi_a$.

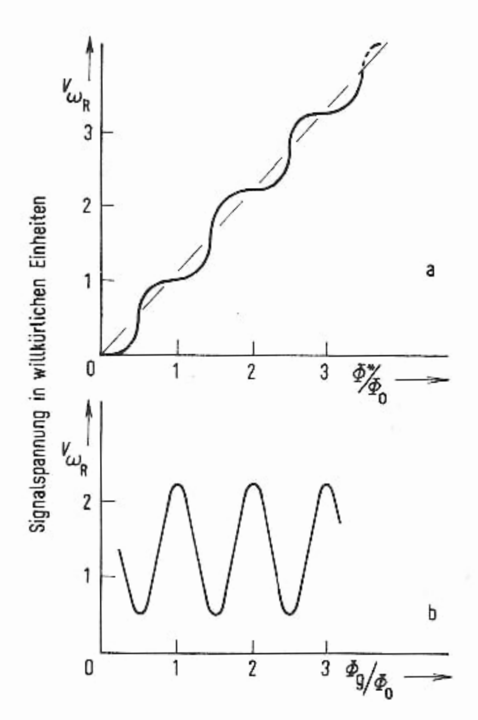



Abb. 174. Signalspannung eines SQUIDs als Funktion
a) der Wechselfeldamplitude, gemessen in $\phi^* / \phi_0$
b) des Gleichfeldes, gemessen in $\phi_g / \phi_0$.

Wie dabei die Amplitude der Grundwelle verändert wird, hängt von der Amplitude $\Phi^*$ des Wechselfeldes ab. In Abb. 175 ist mit $\Phi^* \lesssim 3/2\,\Phi_0$ ein Fall dargestellt, bei dem die Variation nahezu maximal ist. Wir sehen, daß abwechselnd 2 und 3 Spannungsimpulse zur Amplitude der Grundwelle beitragen. Wenn man noch bedenkt, daß Impulse in der Nähe der Maxima bzw. Minima nicht sehr stark zu dieser Amplitude beitragen, da sie sich in ihrer Wirkung kompensieren, so versteht man auch, daß die Amplitude der Grundwelle beim Auftauchen und beim Verschwinden von Impulsen nicht sprunghaft geändert wird. Vielmehr ändert sich die Amplitude stetig mit dem Verschieben der Impulse, d.h. mit der Änderung von $\Phi_g$.

Mit der gleichen Überlegung und mit einer zu Abb.175 analogen Auftragung kann man auch zwei weitere Befunde verstehen. So wird für bestimmte $\Phi^*$-Werte, nämlich für

$\Phi^* = \frac{2n+1}{4}\Phi_0$ $(n = 0,1,2,.)$, keine Änderung der Grundwellenamplitude mit $\Phi_g$ beobachtet [197]. Für diese Amplituden $\Phi^*$ liegen die Spannungsimpulse in der Grundwelle gerade so, daß bei einer Verschiebung mit $\Phi_g$ für eine Hälfte der Impulse der Beitrag zur Grundwelle ebensoviel zunimmt, wie er für die andere Hälfte abnimmt. Dann ändert sich das Signal $V$ bei der Grundfrequenz überhaupt nicht.

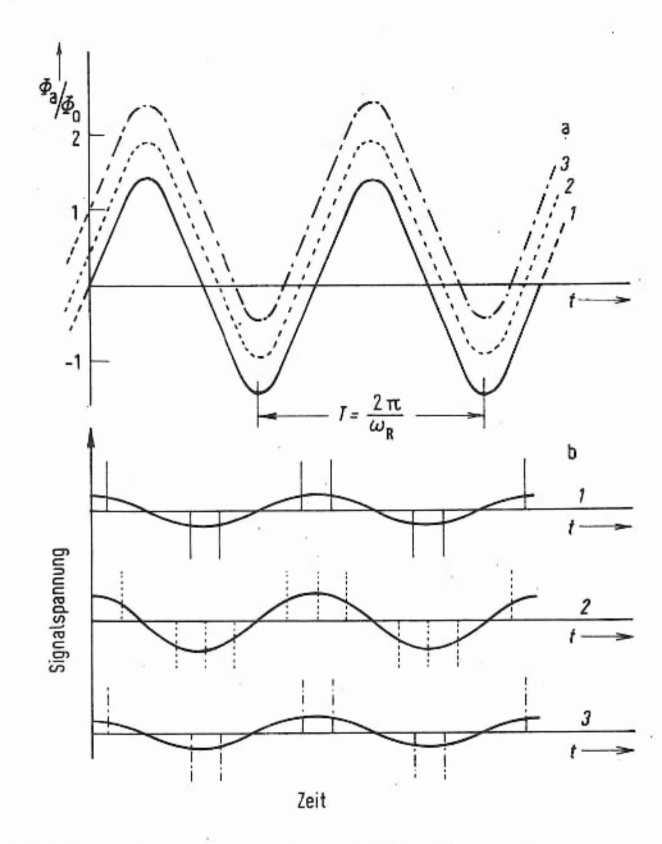



Abb. 175. Zur periodischen Variation der Signalspannung eines SQUIDs als Funktion des Gleichfeldes

$\phi_a = \phi_g + \phi^* \sin\ \omega_R t$

$\phi^* \gtrsim \frac{3}{2}\phi_0$

1) $\phi_g = 0$ ;

2) $\phi_g = \frac{1}{2}\phi_0$ ;

3) $\phi_g = \phi_0$ ,

$L \cdot i_c = \frac{1}{2}\phi_0$

Schließlich kann man in dieser einfachen Weise auch einsehen, daß die Änderung von $\Phi^*$ um $\Phi_0/2$ dazu führt, daß in der Variation des Signals mit $\Phi_g$ gerade eine Phasenverschiebung um eine halbe Periode auftritt [197]. Bei $\Phi_g$ Werten, für die mit $\Phi^* = \Phi_1$ ein Maximum des Signals vorliegt, erhält man mit $\Phi^* = \Phi_1 + \Phi_0/2$ ein Minimum.

Alle diese Überlegungen stellen nur den Versuch dar, die doch etwas formale Fourier-Analyse der Folge von Spannungsimpulsen zu veranschaulichen. Die analytische Darstellung für die eben geschilderten Verhältnisse wird in guter Näherung durch folgenden Ausdruck für das Spannungssignal bei $\omega_R$ (Fourier-Komponente mit der Frequenz $\omega_R$) gegeben [198]:

$$\widetilde{V}_{\omega_R} \approx \Phi^* \omega_R\, \mathrm{I}_1 \left(2\pi \frac{\Phi^*}{\Phi_0}\right) \cdot \cos\left(2\pi \frac{\Phi_g}{\Phi_0}\right) \sin\, \omega_R t \qquad (9\text{–}27)$$

$\mathrm{I}_1$ ist die Besselfunktion 1.Ordnung.

Wir sehen in dieser Darstellung deutlich die Periodizität sowohl mit $\Phi^*$ als auch mit $\Phi_g$.

Die Periode in $\Phi_g$ verwendet man nun zur hochempfindlichen Messung von Magnetfeldern [197]. Will man z.B. sehr kleine Änderungen des Magnetfeldes bestimmen, so überlagert man dem Fluß $\Phi_a = \Phi_g + \Phi^* \sin \omega_R t$ eine kleine niederfrequente Änderung. Diese kleine Änderung von $\Phi_a$ tastet $dV_{\omega R}/d\Phi_g$ ab. Das resultierende niederfrequente Signal wird verstärkt und dazu verwendet, eine Zusatzspule (siehe Abb.173) so zu steuern, daß der wirksame Fluß $\Phi_g$ konstant bleibt. Der Strom durch die Kompensationsspule ist ein Maß für die Abweichung des Außenfeldes von einem eingestellten Wert. Mit dieser Rückkopplung ist es möglich, noch Flußänderungen von ca. $10^{-4}\ \Phi_0$ zu erfassen. Bei einer wirksamen Fläche des SQUIDs von 0,1 cm$^2$ bedeutet dies eine Empfindlichkeit der Feldmessung von $2 \cdot 10^{-10}$ G.

Um größere Feldänderungen zu messen, kann man die Perioden abzählen, die $V_{\omega R}$ mit der $\Phi_g$-Änderung durchläuft [197]. Es wurden bereits Anordnungen verwendet, die Änderungen von $\Phi_g$ um ca. $10^4 \cdot \Phi_0$ pro Sekunde zu messen gestatten. Eine Erhöhung dieser Zählfrequenz scheint durchaus möglich.

Die entscheidende Einheit für alle Flußänderungen ist das Flußquant $\Phi_0$. Das bedeutet aber, daß für alle derartigen Messungen das SQUID selbst sehr gut gegen Schwankungen von Magnetfeldern abgeschirmt sein muß. Man verwendet dazu meist neben den üblichen ferromagnetischen Materialien, wie $\mu$-Metall, supraleitende Abschirmungen.

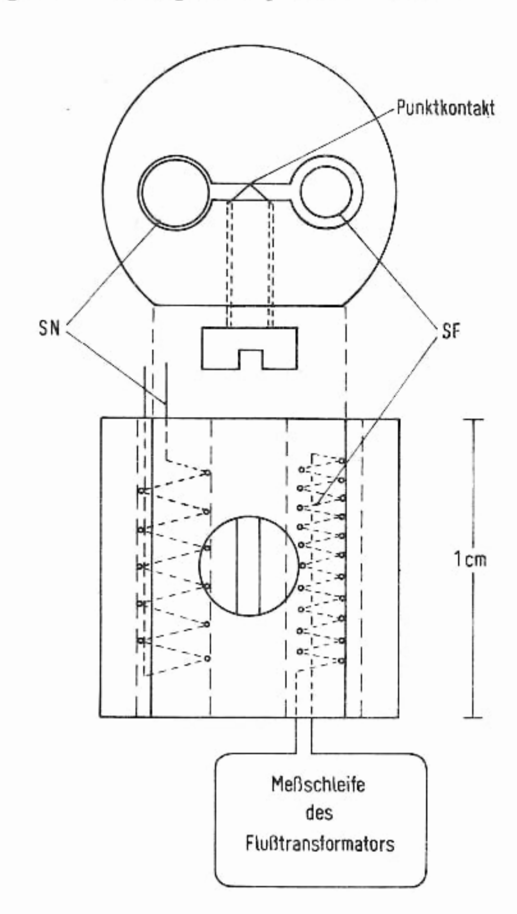
Da die Räume mit extrem kleinen Magnetfeldern für das Arbeiten mit SQUIDs entscheidend sind, sollen an dieser Stelle ein paar Worte zu der Möglichkeit gesagt werden, Magnetfelder mit Hilfe von Supraleitern abzuschirmen. Ein von supraleitenden Wänden umgebener Raum ist gegen Feldänderungen im Außenraum solange abgeschirmt, solange die kritische Feldstärke nicht überschritten wird. Die Wände müssen natürlich eine Dicke haben, die ein Vielfaches der Eindringtiefe (s. Abschn. 5.1.2) beträgt.

Die Abschirmwirkung gegen Feld*änderungen* folgt allein aus der Tatsache, daß der Ohmsche Widerstand im supraleitenden Zustand verschwindet. Welches Restfeld dagegen im Inneren des Hohlraumes nach Eintritt der Supraleitung in den Wänden übrigbleibt, hängt davon ab, wie gut die Feldverdrängung ist, d.h. wie ideal der Meissner-Effekt auftritt. Hier zeigt es sich nun, daß auch bei sehr langsamer Abkühlung und hervorragend homogenem Material immer noch Restfelder eingefroren bleiben. Eine Reduktion des Außenfeldes um den Faktor 100 ist (auch für sehr kleine Außenfelder von ca. $10^{-4}$ G) nachgewiesen worden [199]. Damit erhält man im Innenraum schon Felder von nur ca. $10^{-6}$ G. Die Restfelder werden durch eingefrorenen Fluß erzeugt. Einem Vorschlag von W.M.Fairbank folgend konnte gezeigt werden, daß es unter geeigneten Kühlbedingungen möglich ist, den eingefrorenen Fluß stark zu vermindern [200].

Aufgrund der Quantenbedingung für den magnetischen Fluß in einem supraleitenden Zylinder sollte es im Prinzip möglich sein, einen völlig feldfreien Raum zu erzeugen. Dazu muß man einen Zylinder, z.B. aus Bleifolie, sehr eng zusammenfalten. In diesem Zustand muß das Blei in einem Raum mit möglichst kleinen Restfeld unter $T_c$ abgekühlt werden. Dann bleibt irgendeine Anzahl von Flußquanten in dem Blei eingefroren. Entfaltet man nun den Zylinder im supraleitenden Zustand vorsichtig, so bleibt die Anzahl der Flußquanten im Inneren konstant, d.h. aber, daß das Restfeld im Verhältnis der Flächen vor

und nach dem Entfalten vermindert wird. Wiederholt man diesen Prozeß mit ineinander liegenden Zylindern, so kann man im Prinzip zu einem Zustand kommen, wo der letzte Zylinder schon zusammengefaltet kein Flußquant mehr einfrieren kann. Nach dem Entfalten hätte man dann einen ideal feldfreien Raum. Eine Reduktion des Feldes auf $2 \cdot 10^{-7}$ G ist auf diese Weise bereits gelungen [200]. Kehren wir nun zu der Behandlung der SQUIDs zurück.

Die Feldänderungen, die gemessen werden sollen, werden dem SQUID durch einen sog. Flußtransformator in den abgeschirmten Raum zugeführt. Der Flußtransformator besteht aus einer voll supraleitenden Drahtschleife, etwa einer Niobdrahtschleife. Jede Flußänderung in einem Teil der Schleife führt zu Abschirmströmen, die in anderen Teilen der Schleife Fluß erzeugen. Dabei wird nur gefordert, daß der Gesamtfluß durch die voll supraleitende Schleife konstant bleibt. Durch geeignete Gestaltung des empfindlichen Teiles




176. Schematische Darstellung eines SQUDs mit Flußtransformator und Nachweisspule.
Zur Steigerung der Empfindlichkeit kann die Meßschleife wesentlich vergrößert werden (nach [201]).

eines Flußtransformators, z.B. in der Form einer Acht, kann erreicht werden, daß nur der Gradient des Magnetfeldes gemessen wird. Der konstante Untergrund wird in den beiden gleich großen Schleifen der Acht gerade kompensiert. Die Verwendung eines Flußtransformators wird an Hand der Abb.176 klar.

Die Abb.176 zeigt eine SQUID-Konfiguration mit besonders günstigen Eigenschaften [201]. Dieses SQUID besteht aus zwei Bohrungen in einem kompakten Supraleiter, die durch einen engen Schlitz verbunden sind. Der Schlitz wird durch einen schwach koppelnden Kontakt, hier einen Punktkontakt, überbrückt. In der Bohrung 1 befindet sich die Spule SF des Flußtransformators, die die Meßgröße eingibt. In der Bohrung 2 ist die Spule SN des Nachweiskreises so angebracht, daß eine möglichst gute Ankopplung der Spule an den Supraleiter gewährleistet ist[1)].

Erzeugt man in der Nachweisspule SN ein Wechselfeld mit der Flußamplitude $\Phi^*$, so werden in der Wand der Bohrung 2 über den Punktkontakt Abschirmströme angeworfen. Immer wenn der kritische Wert $i_c$ des Punktkontaktes überschritten wird, ändert sich der Fluß in der Bohrung um ein Flußquant. In der Hinsicht entspricht die Anordnung voll der in Abb.173 dargestellten.

Das Gleichfeld, das wir in Abb.173 einfach in dem ganzen Raum um das SQUID angenommen haben, wird nun durch den Flußtransformator aus dem Außenraum aufgenommen und teilweise in die Bohrung 1 gebracht. Es werden in der Wand dieser Bohrung *und in dem Punktkontakt* Abschirmströme angeworfen. Immer wenn auch dabei $i_c$ überschritten wird, dringt Fluß von Bohrung 1 in Bohrung 2 ein. Auch dieses Verhalten entspricht voll demjenigen, das wir anhand von Abb.173 diskutiert haben. Stets ist das Überschreiten des kritischen Stromes im weak link der entscheidende Prozeß.

Die hier gewählte Anordnung hat den Vorteil, daß der dicke supraleitende Mantel schon eine recht gute Abschrimung der empfindlichen Kreise (Innenwände der Bohrungen und Punktkontakt) bewirkt. Dabei können die Abschirmströme im Nb-Mantel nur den magnetischen Fluß konstant halten. Wenn sich also im Außenraum der Feldgradient verändert, wird sich auch die Feldverteilung auf die Bohrungen ändern. Dieses SQUID spricht deshalb trotz der Abschirmung auf Änderungen des Feldgradienten an.

Die Empfindlichkeit solcher Anordnungen[2)], die zur Zeit nur noch von optischen Magnetometern annähernd erreicht wird, ist so groß, daß damit ein ganz neuer Bereich für magnetische Messungen möglich wird. Ein einziges Beispiel möge dies veranschaulichen. Mit einem SQUID konnte ein Magnetokardiogramm aufgenommen werden [201]. Die Aufzeichnung erfolgte in einem magnetisch abgeschirmten Raum. Das SQUID mit einer Aufnahmefläche des Flußtransformators von einigen $cm^2$ war dabei im Kryostaten einige

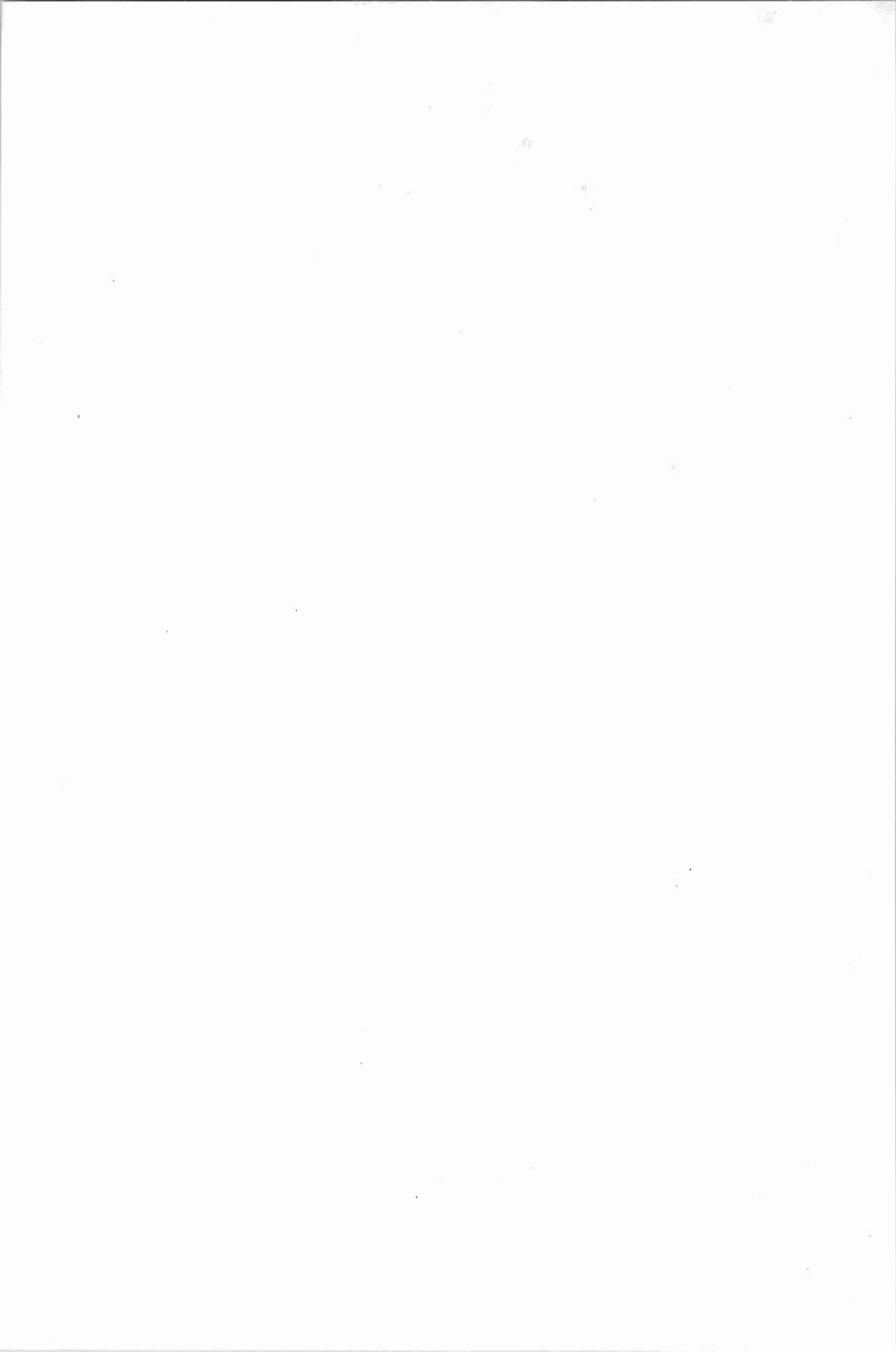
---

1 Die gute Ankopplung kann durch eine enge Passung der Spule in die Bohrung erreicht werden. Dann wird die Spannung $V_{\omega R}$ im wesentlichen von den quantenhaften Änderungen des Flusses bestimmt.

2 Ein anderes sehr empfindliches supraleitendes Magnetometer wurde von Opfer [202] entwickelt. Der voll supraleitende Kreis besteht, ähnlich wie ein Feldtransformator, aus einer feldempfindlichen Schleife 1 und einer davon räumlich getrennten Schleife 2. Diese Schleife 2 ist möglichst dicht über der Oberfläche eines Supraleiters angebracht. Bewegt man nun die Oberfläche des Supraleiters über einen Schwingquarz gegen die Schleife 2 periodisch hin und her, so wird dadurch die Induktivität der Schleife zeitlich geändert. Ist ein Dauerstrom in dem supraleitenden Kreis angeworfen, z.B. durch ein äußeres Magnetfeld, so wird wegen der zeitlichen Änderung von $L$ an den Enden der Schleife 2 eine Wechselspannung entstehen, die zum Nachweis des Suprastromes und damit des äußeren Feldes verwendet werden kann. Ein Vorteil dieses Magnetometers ist es, daß der Meßkreis voll supraleitend bleibt und insbesondere keine Flußsprünge auftreten. Dadurch sollten die Schwankungserscheinungen klein bleiben.

cm von der linken Brustseite der Versuchsperson entfernt. Es konnten sehr scharfe Signale von den bei der Herztätigkeit auftretenden Magnetfeldern registriert werden. Der Anwendungsbereich dieser Magnetometer, die man bereits kaufen kann[1], ist z.Z. noch gar nicht abzusehen. Die Begrenzung liegt hier nur im statistischen Rauschen. Diese für jede physikalische Messung vorgegebene prinzipielle Grenze der Empfindlichkeit kann natürlich nicht unterschritten werden.

1 Die Firma S.H.E. Manufacturing Corporation, 3422 Tripp CT, San Diego, California 92121 bietet hochempfindliche SQUIDs an.



## Ausblick

Die Supraleitung hat in den letzten 15 Jahren eine besonders stürmische Entwicklung erfahren. Ein physikalisches Phänomen, noch immer beschränkt auf einen schmalen Temperaturbereich über dem absoluten Nullpunkt, fand im Magnetbau eine großtechnische Anwendung. Wie wird diese Entwicklung weitergehen?

Es ist natürlich sehr schwer, wissenschaftliche und technische Entwicklungen einigermaßen sicher vorauszusagen. Man muß stets auf Überraschungen gefaßt sein. Die folgenden Ausführungen können deshalb nicht mehr als die subjektive Meinung des Verfassers darstellen.

Das Hauptinteresse auf dem Gebiet der Supraleitung wird in den kommenden Jahren bei den technischen Anwendungen liegen. Hier bieten sich verlockende Möglichkeiten. Auch in Bereichen, wo man dies vielleicht zunächst nicht erwarten würde, kann die Supraleitung im Zuge der allgemeinen Entwicklung große Bedeutung bekommen. Ein Beispiel möge dies etwas erläutern.

Zweifellos hat die konventionelle Technik im Bau von elektrischen Motoren und Generatoren durch eine lange Entwicklung nahezu optimale Lösungen gefunden. Wie könnte hier die Supraleitung noch Vorteile bieten? Bei kleinen Motoren ist auch sicher kein Vorteil zu erwarten. Anders ist dies aber bei großen und sehr großen Maschinen. Sowohl bei Motoren als auch bei Generatoren geht die Entwicklung zu immer größeren Leistungen in einer Einheit. Die konventionelle Technik erfordert dafür immer größere Maschinen, größer sowohl hinsichtlich des Gewichtes als auch des Volumens. Damit werden diese Maschinen aber unbeweglich, weil sie einfach mit üblichen Transportmitteln nicht mehr befördert werden können. Die supraleitenden Maschinen haben zwar noch eine etwas ungewöhnliche Technik, sie können aber bei gleicher Leistung sehr viel kleiner und leichter gebaut werden. Damit gibt uns die Supraleitung überhaupt erst die Möglichkeit, die Leistungsgrenze für eine einzelne Einheit stark zu erhöhen. Ähnliche Überlegungen gelten für die Leistungsübertragung der Zukunft. Beim Magnetbau ist diese Entwicklung schon abgelaufen. Magnetfelder, wie sie für die Hochenergiephysik heute mit supraleitenden Magneten verfügbar werden, wären konventionell einfach nicht zu erzeugen.

Im Zusammenhang mit diesen technischen Anwendungen wird in Zukunft die Materialforschung, ein Zweig der Grundlagenforschung, noch viele Probleme zu lösen haben. Wir sind weit davon entfernt, genügend quantitative Zusammenhänge zwischen entscheidenden Metallparametern und der Supraleitung zu kennen. Es sollte nicht unmöglich sein, Materialien zu finden, die schon bei 30 K oder sogar etwas höher supraleitend werden können. Für die technische Anwendung würde eine solche Erhöhung der Übergangstemperatur einen enormen Vorteil bringen.

Sicherlich sind das keine einfachen Substanzen. Vieles deutet daraufhin, daß die für die Supraleitung besonders günstigen Materialien eine Tendenz zu Instabilitäten zeigen. Der Versuch einer weiteren Verbesserung der für die Supraleitung wichtigen Parameter könnte dazu führen, daß diese Substanzen in eine neue Struktur mit erniedrigter Übergangstemperatur übergehen. Extrem hohe $T_c$-Werte können dann möglicherweise nur mit künstlich stabilisierten Materialien erhalten werden.

Diese Überlegungen gelten für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Man muß natürlich auch daran denken, daß neue Wechselwirkungsmechanismen gefunden werden können, die zu einer Kondensation im System der Leitungselektronen und damit zur Supraleitung führen können. Leider haben viele theoretische Hypothesen bis heute keinen greifbaren Erfolg gehabt. Das besagt aber keineswegs, daß hier nicht noch große Überraschungen bereit liegen können. Die Supraleitung bei Zimmertemperatur dürfte wohl noch lange ein Wunschtraum bleiben.

Die meßtechnischen Anwendungen der Supraleitung werden zweifellos in den kommenden Jahren in wachsendem Maße eingesetzt werden und eine Fülle von neuen Ergebnissen bringen. Auch die Entwicklung dieser supraleitenden Meßgeräte ist noch keineswegs abgeschlossen.

Die zum Verständnis der Supraleitung entwickelten theoretischen Beschreibungen von Vielteilchensystemen werden in Zukunft auch für die Behandlung anderer Systeme mit Erfolg Anwendung finden. Dabei wird man weitere Einsichten in die Supraleitung gewinnen. Welche Möglichkeiten die Natur hier noch bereithält, kann nur die künftige Entwicklung zeigen.

## Anhang A. Die Josephson-Gleichungen

Die Josephson-Gleichungen (3–21) und (3–54) folgen aus den Grundgleichungen für zwei schwach gekoppelte, quantenmechanische Systeme[1]. Die Systeme werden durch Wellenfunktionen $\psi_1$ und $\psi_2$ beschrieben. Wenn die Systeme völlig getrennt sind (Kopplung null), gilt für die zeitliche Änderung der Wellenfunktionen:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_1 \psi_1 \quad ; \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_2 \psi_2 \qquad \text{(A–1)}$$

Wenn nun eine schwache Kopplung der Systeme vorliegt, so wird die zeitliche Änderung von $\psi_1$ auch durch $\psi_2$ beeinflußt werden und ebenso die von $\psi_2$ durch $\psi_1$. Diese Situation wird durch die folgenden Gleichungen erfaßt:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\left\{E_1 \psi_1 + K \psi_2\right\} \qquad \text{(A–2)}$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\left\{E_2 \psi_2 + K \psi_1\right\} \qquad \text{(A–3)}$$

In unserem Fall bedeutet die Kopplung, daß Cooper-Paare zwischen den Supraleitern 1 und 2 ausgetauscht werden können. Die Stärke des Austausches, der symmetrisch ist, wird durch die Konstante $K$ festgelegt.

Eine Besonderheit der beiden schwach gekoppelten Supraleiter gegenüber anderen Zweizustandssystemen (z.B. $H_2^+$-Molekül oder $NH_3$-Molekül) besteht nun darin, daß $\psi_1$ und $\psi_2$ makroskopisch besetzte Zustände beschreiben. Wir können dann das Quadrat der Amplitude als Teilchendichte $n_C$ (Dichte der Cooper-Paare) auffassen. Wir dürfen also schreiben:

$$\psi_1 = \sqrt{n_{C1}} \cdot e^{i\varphi_1} \; ; \psi_2 = \sqrt{n_{C2}}\, e^{i\varphi_2} \qquad \text{(A–4)}$$

$\varphi_1$ und $\varphi_2$ sind die Phasen der Wellenfunktionen $\psi_1$ und $\psi_2$

Wenn wir mit diesen Wellenfunktionen in (A–2) und (A–3) eingehen, so erhalten wir:

$$\frac{\dot n_{C1}}{2\sqrt{n_{C1}}}\, e^{i\varphi_1} + i\sqrt{n_{C1}}\; e^{i\varphi_1}\, \dot\varphi_1 = -\frac{i}{\hbar}\left\{E_1\sqrt{n_{C1}}\; e^{i\varphi_1} + K\sqrt{n_{C2}}\; e^{i\varphi_2}\right\} \qquad \text{(A–5)}$$

$$\frac{\dot n_{C2}}{2\sqrt{n_{C2}}}\, e^{i\varphi_2} + i\sqrt{n_{C2}}\; e^{i\varphi_2}\, \dot\varphi_2 = -\frac{i}{\hbar}\left\{E_2\sqrt{n_{C2}}\; e^{i\varphi_2} + K\sqrt{n_{C1}}\; e^{i\varphi_1}\right\} \qquad \text{(A–6)}$$

---

1 Diese Art der Herleitung wird in Band 3 der „Feynman Lectures on Physics", 21–14 u.ff, Addison-Wesley Publ. Comp. New York 1965 gegeben. Siehe auch (I) (S. 398).

Die Trennung von Real- und Imaginärteil liefert:

$$\frac{1}{2}\frac{\dot{n}_{C1}}{\sqrt{n_{C1}}} = \frac{K}{\hbar}\sqrt{n_{C2}}\ \sin(\varphi_2-\varphi_1)$$
$$\frac{1}{2}\frac{\dot{n}_{C2}}{\sqrt{n_{C2}}} = \frac{K}{\hbar}\sqrt{n_{C1}}\ \sin(\varphi_1-\varphi_2) \tag{A–7}$$

$$\mathrm{i}\sqrt{n_{C1}}\dot{\varphi}_1 = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\{E_1\sqrt{n_{C1}} + K\sqrt{n_{C2}}\ \cos(\varphi_2-\varphi_1)\right\}$$
$$\mathrm{i}\sqrt{n_{C2}}\ \dot{\varphi}_2 = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\{E_2\sqrt{n_{C2}} + K\sqrt{n_{C1}}\ \cos(\varphi_1-\varphi_2)\right\} \tag{A–8}$$

Wenn wir nun noch bedenken, daß für den Austausch der Cooper-Paare zwischen 1 und 2 immer $\dot{n}_{C1} = -\dot{n}_{C2}$ sein muß, und der Einfachheit halber zwei gleiche Supraleiter voraussetzen (d.h. $n_{C1} = n_{C2}$), so erhalten wir aus (A–7) die Differentialgleichung:

$$\dot{n}_{C1} = \frac{2K}{\hbar}\ n_{C1}\ \sin(\varphi_2-\varphi_1) = -\dot{n}_{C2} \tag{A–9}$$

Die zeitliche Änderung der Teilchendichte in 1 multipliziert mit dem Volumen $V$ von 1 ergibt die Änderung der Teilchenzahl und damit den Teilchenstrom durch den Kontakt. Den elektrischen Strom $I_s$ erhält man durch Multiplikation des Teilchenstroms mit der Ladung $2e$ jedes einzelnen Teilchens. Damit haben wir aber die Josephson-Gleichung (3–21):

$$\underset{2\rightarrow 1}{I_s} = I_{s\,max}\ \sin(\varphi_2-\varphi_1) \tag{3–21}$$

mit: $$I_{s\,max} = \frac{2K\cdot 2e}{\hbar}\cdot V\cdot n_C \tag{A–10}$$

$e$ = Elementarladung; $V$ = Volumen der Supraleiter.

Bei diesem Übergang von $\dot{n}_C$ zum Strom durch den Kontakt müssen wir daran denken, daß die beiden Supraleiter mit einer Stromquelle verbunden sind, die durch Nachlieferung oder Abnahme von Ladungen dafür sorgt, daß $n_C$ in den Supraleitern konstant bleibt.

Aus den Gleichungen (A–8) erhalten wir eine Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Phasendifferenz. Es wird mit $n_{C1} = n_{C2}$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\varphi_2-\varphi_1) = \frac{1}{\hbar}(E_1-E_2) \tag{A–11}$$

Für $E_1 = E_2$ ist die Phasendifferenz zeitlich konstant. Halten wir aber zwischen den Supraleitern 1 und 2 eine elektrische Spannung $U$ aufrecht, so wird $E_1 \neq E_2$, es gilt:

$$E_1 - E_2 = 2eU \tag{A–12}$$

Auch hier tritt die Ladung $2e$ auf, weil es sich um den Austausch von Cooper-Paaren handelt. Damit wird Gl. (A–11):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{2\,e\,U}{\hbar} \tag{A–13}$$

Die Phasendifferenz wächst mit der Zeit linear an.

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2\,e\,U}{\hbar} \cdot t + \varphi_0 \tag{A–14}$$

Das bedeutet aber, daß in dem Kontakt nach Gl. (3–21) ein Wechselstrom auftritt, dessen Frequenz $\nu$ gegeben ist durch:

$$\nu = \frac{2\,e\,\mathrm{U}}{h} \tag{3–52}$$



## Anhang B. Zur Ginsburg-Landau-Theorie

Die Londonsche Theorie (vergl. Abschn. 5.1.2) ist beschränkt auf Zustände, in denen die Dichte der supraleitenden Ladungen – wir sagen die Cooper-Paardichte – im gesamten Volumen der Probe konstant angenommen werden darf. Der Zwischenzustand konnte demnach nicht erfaßt werden. Für seine Beschreibung (s. Abschn. 5.1.4) mußte zusätzlich die Existenz einer Oberflächenenergie für die Grenzflächen zwischen supra- und normalleitenden Bereichen eingeführt werden.

Die 1950 von Ginsburg und Landau publizierte Theorie konnte diese Beschränkung auf Zustände mit räumlich konstantem $n_s$ überwinden. Damit stellte sie sofort eine wichtige Erweiterung der Londonschen Theorie dar. Erstaunlicherweise fand diese Theorie lange nicht die ihr gebührende Beachtung. Erst nach der Entwicklung einer mikroskopischen Theorie wurde allgemein erkannt, welche Bedeutung diese erweiterte phänomenologische Theorie hat und wie genial die wesentlichen physikalischen Zusammenhänge durch die Ansätze von Ginsburg und Landau schon 1950 erfaßt worden waren.

Die Theorie geht davon aus, daß es sich bei dem Übergang N $\rightleftarrows$ S ohne äußeres Feld um einen Phasenübergang 2. Ordnung (s. Abschn. 4.1) handelt. Für solche Phasenübergänge hatte Landau eine Theorie entwickelt. Darin wurde ein Parameter, der sog. Ordnungsparameter, definiert, der in der neuen Phase – hier der supraleitenden Phase – stetig von null bei $T_c$ bis zum Wert 1 bei $T = 0$ anwachsen sollte. Ginsburg und Landau führten nun für die Supraphase eine Funktion $\psi(\vec{r})$ als Ordnungsparameter ein. Die Größe $|\psi(\vec{r})|^2$ kann als Dichte der supraleitenden Ladungen verstanden werden.

Da $\psi(\vec{r})$ in der supraleitenden Phase bei Annäherung an $T_c$ stetig gegen null gehen muß, kann man die Gibbs-Funktion $g_s$[1] der supraleitenden Phase in der Nähe von $T_c$ nach $\psi(\vec{r})$ entwickeln und erhält:

$$g_s = g_n + \alpha\,|\psi|^2 + \frac{1}{2}\,\beta\,|\psi|^4 + \ldots \qquad \text{(B–1)}$$

$g_n$, die Gibbs-Funktion der normalleitenden Phase, tritt hier auf, weil für $\psi = 0$ die Gibbs-Funktion $g_s$ gleich $g_n$ werden muß. Da für $T < T_c$ auch $g_s < g_n$ wird (Stabilitätskriterium), muß $\alpha < 0$ sein.

In einer genügend kleinen Umgebung von $T_c$ erhält man eine ausreichende Näherung, wenn man nur die beiden ersten Glieder der Reihe berücksichtigt, also die Reihe mit dem Glied $|\psi|^4$ abbricht. Die Entwicklungskoeffizienten $\alpha$ und $\beta$ sind dann in einfacher Weise mit dem thermodynamischen kritischen Feld $B_{cth}$ und der Gleichgewichtsdichte $n_s = |\psi_\infty|^2$ der Cooper-Paare im Feld null verknüpft[2]. Wir erhalten:

$$g_n - g_s = -\alpha|\psi_\infty|^2 - \frac{1}{2}\beta|\psi_\infty|^4 = \frac{1}{2\mu_0}\,B_{cth}^2 \qquad \text{(B–2)}$$

---

1 Wir verwenden hier für die Gibbs-Funktion den Buchstaben g, um anzudeuten, daß es sich um eine Energie*dichte* handelt.

2 $|\psi_\infty|^2$ soll anzeigen, daß es sich um den Wert von $|\psi|^2$ handelt, wie er genügend weit von jeder Phasengrenze entfernt im Gleichgewicht vorliegt.

Eine weitere Gleichung für $\alpha$ und $\beta$ erhält man aus der Tatsache, daß $g_s(|\psi|^2)$ im Gleichgewicht ein Minimum annimmt. Für den Gleichgewichtswert $|\psi_\infty|^2$ muß also $dg_s/d|\psi|^2 = 0$ sein. Dies liefert:

$$\alpha + \beta \, |\psi_\infty|^2 = 0 \tag{B–3}$$

Aus Gl. (B–2) und (B–3) erhält man:

$$\alpha = -\frac{1}{\mu_0} \frac{B_{cth}^2}{n_s} \qquad \beta = \frac{1}{\mu_0} \frac{B_{cth}^2}{n_s^2} \tag{B–4}$$

Die entscheidende Erweiterung der phänomenologischen Beschreibung erfolgte nun durch den Ansatz für die Gibbs-Funktion des Supraleiters im Magnetfeld unter der Annahme einer möglichen räumlichen Variation von $\psi$. Es sollte sein:

$$g_s(B) = g_n + \alpha\, |\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta\, |\psi|^4 + \frac{1}{2\mu_0} |B_a - B_i|^2 + \frac{1}{2m'} |(-i\hbar\,\nabla - e'\vec{A})\,\psi|^2 \tag{B–5}$$

$m'$ und $e'$ sind Masse und Ladung der durch $\psi$ beschriebenen Teilchen, der Cooper-Paare[1]; $\nabla$ ist eine Differentialoperation, die auf die Funktion $\psi$ anzuwenden ist[1].

Im Magnetfeld kommen also zwei Terme neu hinzu. Der erste dieser Terme erfaßt die Energie, die erforderlich ist, um das Magnetfeld von $B_a$, dem Außenfeld ohne Supraleiter, auf $B_i$ zu ändern. Für $B_i = 0$ (Meißner-Phase) liefert dieser Term die volle Verdrängungsenergie. Der zweite Term trägt einer eventuell vorhandenen örtlichen Variation von $B_i$ und $\psi$ im Supraleiter Rechnung. Er erfaßt die Suprastöme, die zu einer Variation des Magnetfeldes erforderlich sind (s. Abschn. 5.2.2). Außerdem enthält er eine Energie, die für eine örtliche Variation der Cooper-Paardichte notwendig ist. Gerade dieser Beitrag, der eine „Steifheit" der Wellenfunktion einführt (siehe dazu auch (I), Seite 324), ist, wie wir in Abschn. 5.1.5 gesehen haben, von besonderer Bedeutung. Er liefert z.B. die positive Oberflächenenergie für die Phasengrenze im Supraleiter 1. Art.

Die Gibbs-Funktion für die gesamte supraleitende Probe erhält man durch eine Integration von Gl. (B–5) über das Volumen $V$ der Probe;

$$G_s(B) = \int_V \left\{ g_n + \alpha\, |\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta\, |\psi|^4 + \frac{1}{2\mu_0} |B_a - B_i|^2 + \frac{1}{2m'} |(-i\hbar\nabla - e'\vec{A})\psi|^2 \right\} d \tag{B–6}$$

[1] Da wir heute wissen, daß im supraleitenden Zustand Cooper-Paare mit der Masse $2m$ und der Ladung $2e$ die entscheidenden Teilchen sind, könnten wir diese Masse und Ladung in die Gleichungen einsetzen. Wir bleiben hier bei der neutraleren Bezeichnung $m'$ und $e'$, weil die G.-L.-Theorie ohne Kenntnis der Cooper-Paare entwickelt worden ist.

[2] Es ist: $\nabla\psi = \operatorname{grad}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}\vec{e}_x + \frac{\partial\psi}{\partial y}\vec{e}_y + \frac{\partial\psi}{\partial z}\vec{e}_z$

Diese Funktion $G_s$ muß nun durch Variation von $\psi$ und $\vec{A}$ minimalisiert werden. Das Variationsverfahren liefert die beiden Gleichungen der Ginsburg-Landau-Theorie:

$$\frac{1}{2m'}\,|-i\hbar\nabla - e'\vec{A}|^2\,\psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \qquad \text{(B–7)}$$

$$j_s = \frac{e'i\hbar}{2m'}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e'^2}{m'}|\psi|^2\vec{A}\ ^{1)} \qquad \text{(B–8)}$$

Dieses System von Differentialgleichungen muß noch durch eine geeignete Randbedingung ergänzt werden. Diese Randbedingung wird gegeben durch die Forderung, daß der Strom senkrecht zur Oberfläche des Supraleiters verschwinden soll. Es soll also gelten:

$$\vec{n}\,(-i\hbar\nabla - e'\vec{A})\psi = 0 \qquad \text{(B–9)}$$

$\vec{n}$ = Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche

Die Lösungen dieser Gleichungen für spezielle Fälle ist nun ein mathematisches Problem. Die Shubnikov-Phase (s. Abschn. 5.2.2) ist, wie von Abrikosov gezeigt werden konnte, eine solche Lösung.

---

[1] $\psi^*$ ist die konjugiert komplexe Funktion zu $\psi$.

**Monographien und Lehrbücher:**


[I] R.D. Parks: „Superconductivity", 2 Bände, Marcel Dekker, Inc., New York 1969. Sehr umfassende Monographie des derzeitigen Wissens über die Supraleitung.

[II] D. Shoenberg: „Superconductivity", Cambridge, At The University Press 1952. Hervorragende Zusammenstellung des Wissens bis 1952.

[III] A.C. Rose-Innes u. E.H. Rhoderick: „Introduction to Superconductivity", Pergamon Press, Braunschweig 1969. Einfache Einführung in das Gebiet.

[IV] E.A. Lynton: „Superconductivity", Methuen's Monographs on Physical Subjects, London 1964 (2. Ausgabe). Deutsche Übersetzung: Bibliographisches Institut, Mannheim 1966.

[V] J.E.C. Williams: „Superconductivity and Its Application" Pion Limited, 207 Brondesburg Park, London NW 2 1970.

[VI] F. London: „Superfluids" Band 1, „Macroscopic Theory of Superconductivity", John Wiley & Sons, Inc. New York 1950. Einführung in die phänomenologische Theorie der Supraleitung.

[VII] P.G. De Gennes: „Superconductivity of Metals and Alloys", W.A. Benjamin, Inc., New York 1966. Hervorragende Einführung in die moderne Theorie der Supraleitung.

[VIII] G. Rickayzen: „Theory of Superconductivity", Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York 1965.

[IX] D. Saint-James, G. Sarma u. E.J. Thomas: „Type II Superconductivity", Pergamon Press, Braunschweig 1969.

[X] V.L. Newhouse: „Applied Superconductivity", Wiley & Sons, New York 1964. Einführung in die Anwendungen der Supraleitung.

[XI] J.W. Bremer: „Superconducting Devices", McGraw-Hill Book Company, New York 1962. Einführung in die Anwendungen.

[XII] D. Fishlock: „A Guide to Superconductivity", McDonald, London 1969. Einige Aufsätze über besondere Anwendungen der Supraleitung.

[XIII] „Vorträge über Supraleitung" herausg. von der Physikalischen Gesellschaft, Zürich, Birkhäuser Verlag, Basel u. Stuttgart 1968.


## Literaturverzeichnis


[1] H.K. Onnes: Comm. Leiden Nr. 108, Proc. Roy. Acad. Amsterdam *11*, 168 (1908).

[2] H.K. Onnes: Comm. Leiden, Suppl. Nr. 34 (1913).

[3] H.K. Onnes: Comm. Leiden 120b (1911).

[4] H.K. Onnes: Comm. Leiden 140b, c u. 141b (1914).

[4a] H.K. Onnes: Reports u. Comm. 4. Intern. Kältekongreß, London 1924, Seite 175. W. Tuyn: Comm. Leiden 198 (1929).

[4b] D.J. Quinn u. W.B. Ittner: J. Appl. Phys. *33*, 748 (1962).

[5] B.W. Roberts: „Superconducting Materials and Some of Their Properties". IV. Progress in Cryogenics, Seite 160–231 (1964) und National Bureau of Standards, Technical Note 482.

[6] K. Ulmer: Solid State Communications *2*, 327 (1964).

[7] G. Arrhenius, E. Corenzwit, R. Fitzgerald, G.W. Hull Jr., H.L. Luo, B.T. Matthias und W.H. Zacharias: Proc. of the National Academy of Science *61*, 621 (1968). J. Ružička: Z. Phys. *229*, 85 (1968).

[8] B.T. Matthias: Phys. Rev. *97*, 74 (1955) u. Progress in Low Temperature Physics Vol. II, ed. by C.J. Gorter, North Holland, Amsterdam 1957, Seite 138.

[9] J.K. Hulm u. R. D. Blaugher: Phys. Rev. *123,* 1569 (1961) – V. B. Compton, E. Corenzwit, E. Maita, B.T. Matthias u. F.J. Morin: Phys. Rev. *123*, 1567 (1961) – W. Gey: Z.Phys. *229*, 85 (1969).

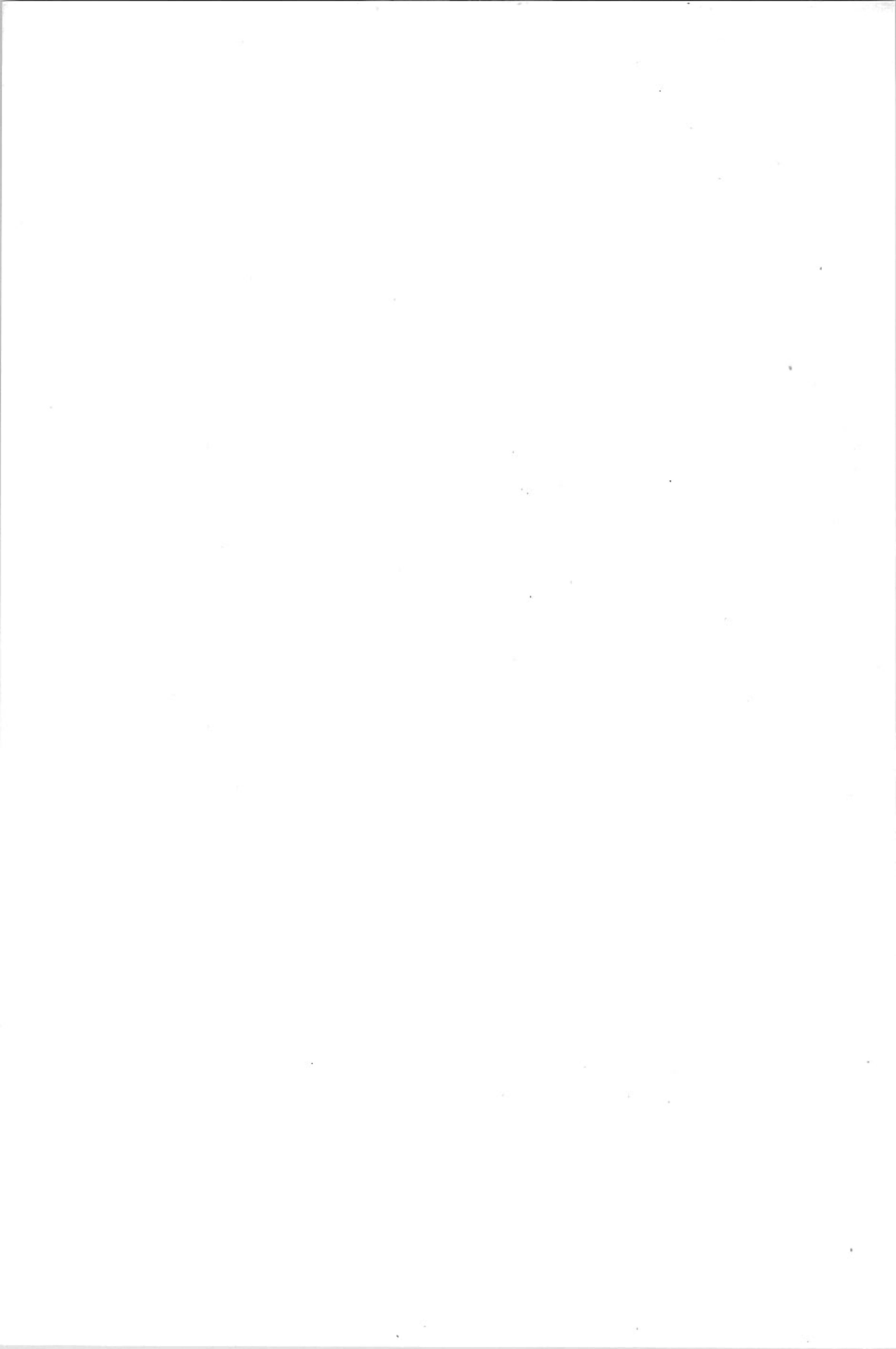
[10] B.T. Matthias, T.H. Geballe, V.B. Compton, E. Corenzwit u. G.W. Hull Jr.: Rev. Mod. Phys. *36*, 155 (1964).
[11] W.A. Little: Phys. Rev. *134*A, 1416 (1964);
[12] W. Heisenberg: Z. Naturforsch. *2*a, 185 (1947).
[13] H. Welker: Z. Phys. *114*, 525 (1939).
[13a] M. Born u. K.C. Cheng: Nature, Lond. *161*, 968 u. 1017 (1948).
[14] H. Fröhlich: Phys. Rev. *79*, 845 (1950).
[15] J. Bardeen: Phys. Rev. *80*, 567 (1950).
[16] J. Bardenn, L.N. Cooper u. J.R. Schrieffer: Phys. Rev. *108*, 1175 (1957).
[17] L.N. Cooper: Phys. Rev. *104*, 1189 (1956).
[18] Feynman-Lectures on Physics, Vol. 3, 10–1 u.ff. Addison-Wesley Publ. Comp. 1965.
[19] F. London: „Superfluids", Vol. I, Seite 152, Wiley 1950.
[20] H.K. Onnes u. W. Tuyn: Comm. Leiden *160*b (1922).
[21] E. Justi: Phys. Z. *42*, 325 (1941).
[22] E. Maxwell: Phys. Rev. *78*, 477 (1950).
[23] C.A. Reynolds, B. Serin, W.H. Wright u. L.B. Nesbitt: Phys. Rev. *78*, 487 (1950).
[24] E. Maxwell: Phys. Rev. *86*, 235 (1952) – B. Serin, C.A. Reynolds u. C. Lohman: Phys. Rev. *86*, 162 (1952) – J.M. Lock, A.B. Pippard u. D. Shoenberg: Proc. Cambridge Phil. Soc. *47*, 811 (1951).
[25] R.D. Fowler, J.D.G. Lindsay, R.W. White, H.H. Hill u. B.T. Matthias: Phys. Rev. Lett. *19*, 892 (1967). – W.E. Gardner u.T.F. Smith: Phys. Rev. *154*, 309 (1967).
[26] W.L. McMillan: Phys. Rev. *167*, 331 (1968).
[27] J.J. Engelhardt, G.W. Webb u. B.T. Matthias: Science *155*, 191 (1967).
[28] R.Doll u. M. Näbauer: Phys. Rev. Lett. *7*, 51 (1961).
[29] B.S. Deaver Jr. u. W.M. Fairbank: Phys. Rev. Lett. *7*, 43 (1961).
[30] R.E. Glover III u. M. Tinkham: Phys. Rev. *108*, 243 (1957).
[31] J.G. Daunt u. K. Mendelssohn: Proc. Roy. Soc. A *185*, 225 (1946).
[32] P.L. Richards u. M. Tinkham: Phys. Rev. *119*, 575 (1960).
[33] R.W. Morse u. H.V. Bohm: Phys. Rev. *108*, 1094 (1957).
[34] J.C. Fisher u. I. Giaever: J. Appl. Phys. *32*, 17: (1961).
[35] I. Giaever: Phys. Rev. Lett. *5*, 464 (1960).
[36] I. Giaever u. K. Megerle: Phys. Rev. *122*, 1101 (1961).
[37] J. Sutten u. P. Townsed: Proc. LT 8, 182 (1963).
[38] I. Giaever: Proc. LT 8, 171 (1963).
[39] B.D. Josephson: Phys. Rev. Lett. *1*, 251 (1962).
[40] D.N. Langenberg, D.J. Scalapino u. B.N. Taylor: Proc. IEEE *54*, 560 (1966).
[41] G. Möllenstedt u. W. Bayh: Phys. Blätter *18*, 299 (1962) (siehe auch Naturwissenschaften *49*, 81 (1962).
[42] R.C. Jaklevic, J. Lambe, J.E. Mercereau u.A.H. Silver: Phys. Rev. *140*A, 1628 (1965).
[43] A.Th.A.M. de Waele, W.H. Kraan u. R. de Bruyn Ouboter: Physica *40*, 302 (1968) – siehe auch Progress in Low Temperature Physics, Vol. VI., ed. by C.J. Gorter (1969) North Holland, Amsterdam.
[44] S. Shapiro: Phys. Rev. Lett. *11*, 80 (1963)
[45] M.D. Fiske: Rev.Mod.Phys. *36*, 221 (1964).
[46] I. Giaever: Phys. Rev. Lett. *14*, 904 (1965).
[47] A.H. Dayem u. R.J. Martin: Phys. Rev. Lett. *8*, 246 (1962).
[48] D.N. Langenberg, D.J. Scalapino, B.N.Taylor, u. R.E. Eck: Phys. Rev. Lett. *15*, 294 (1965).
[49] D.N. Langenberg, D.J. Scalapino u. B.N. Taylor: Sci. Amer. *214*, May 1966.
[50] I.K.Yanson, V.M. Svistunov u. J.M. Dmitrenko: Zh. Eksperim. teor. Fiz. *48*, 976 (1965) – Sov. Phys. JETP *21*, 650 (1966).
[51] D.N. Langenberg, W.H. Parker u. B.N. Taylor: Phys. Rev. *150*, 186 (1966) u. Phys. Rev. Lett. *18*, 287 (1967).

[52] F. London u. H. London: Z. Phys. *96*, 359 (1935) – F. London: „Une conception nouvelle de la supraconductivité" Paris 1937, Hermann u. Cie.
[53] W.H. Keesom: IV.Congr. Phys. Solvay (1924), Rapp. et Disc. Seite 288.
[54] C.J. Gorter u. H.B.G. Casimir: Physica *1*, 306 (1934).
[55] W. Meissner u. R. Ochsenfeld: Naturwissenschaften *21*, 787 (1933).
[56] L.D. Landau: Phys. Z. Sowjet. *11*, 545 (1937), L.D. Landau u. E.M. Lifshitz: „Course of Theoretical Physics" Vol. *5*, 430, Pergamon Press 1959, – Deutsche Übersetzung: Akademie-Verlag, Berlin 1970.
[57] K. Mendelssohn u. J.R. Moore: Nature *133*, 413 (1934). K. Mendelssohn: „Cryophysics", Interscience Publisher Ltd. London 1960 – K. Mendelssohn: Nature *169*, 336 (1952).
[58] A.J. Rutgers: Physica *3*, 999 (1936).
[59] W.H. Keesom u. P.H. van Laer: Physica *5*, 193 (1938).
[60] M.A. Biondi, A.T. Forester, M.P. Garfunkel u. C.B. Sattertswaite: Rev. Mod. Phys. *30*, 1109 (1958).
[61] G.J. Sizoo u. H.K. Onnes: Comm. Leiden 180b.
[62] L.D. Jennings u. C.A. Swenson: Phys. Rev. *112*, 31 (1958).
[63a] N.B. Brandt u. N.I. Ginsburg: Sov. Phys. USPEKHI *12*, 344 (1969).
[63b] R.I. Boughton, J.L. Olsen u. C. Palmy: „Progress in Low Temperature Physics" Vol. VI, Seite 163, ed. by C.J. Gorter, North Holland Amsterdam 1970.
[64] N.E. Alekseevskii, Yu.P. Gaidukov: Sov. Phys. JETP *2*, 762 (1956).
[65] B.G. Lasarev u. L.S. Kan: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *18*, 825 (1944).
[66] J.L. Olsen u. H. Rohrer: Helv. Phys. Acta *30*, 49 (1957).
[67] F.P. Bundy; J. Chem. Phys. *41*, 3809 (1964).
[68] W. Buckel u. J. Wittig: Phys. Lett. *17*, 187 (1965). J. Wittig: Z. Phys. *195*, 215 (1966).
[69] J. Wittig: Z. Phys. *195*, 288 (1966).
[70] A. Eichler u. J. Wittig: Z. Angew. Physik *25*, 319 (1968).
[71] J.K. Hulm: Proc. Roy. Soc. A *204*, 98 (1950).
[72] K. Mendelssohn u. J.L. Olsen: Proc. Phys. Soc. A *63*, 1182 (1950).
[73] H.K. Onnes: Comm. Leiden Suppl 50a (1924).
[74] J.C. Gorter: Arch. Musee Teyler 7, 378 (1933).
[75] A.B. Pippard: Proc. Roy. Soc. (London) A *203*, 210 (1950).
[76] D. Shoenberg: Nature (London) *143*, 434 (1939) u. Proc. Roy. Soc. A *175*, 49 (1940).
[77] J.M. Lock: Proc. Roy. Soc. A *208*, 391 (1951).
[78] A.G. Meshkovsky u. A.I. Shalnikov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *17*, 851 (1947). (ausführliche Beschreibung in [II]).
[79] A.G. Meshkovsky: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *19*, 1 (1949).
[80] A.L. Schawlow, B.T. Matthias, H.W. Lewis u. G.E. Delvin: Phys. Rev. *95*, 1345 (1954).
[81] H. Kirchner: Phys. Lett. *26* A, 651 (1968). P.B. Alers: Phys. Rev. *116*, 1483 (1959) u. phys. stat. sol. (a) *4*, 531 (1971). W. DeSorbo: Phil. Mag. *11*, 853 (1965).
[82] A.B. Pippard: Proc. Roy. Soc. London A *216*, 547 (1953) u. Proc. Camb. Phil. Soc. *47*, 617 (1951).
[83] V.L. Ginsburg u. L.D. Landau: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *20*, 1044 (1950).
[84] W.J. DeHaas u. J. Voogd: Comm. Leiden 208b (1930) u. 214b (1931).
[85] K. Mendelssohn: Proc. Roy. Soc. A *152*, 34 (1935).
[86] A.A. Abrikosov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *32*, 1442 (1957) – Sov. Phys. JETP *5*, 1174 (1957).
[87] L.P. Gorkov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *36*, 1918 (1959); Sov. Phys. JETP *9*, 1364 (1960).
[88] J.D. Livingston: Phys. Rev. *129*, 1943 (1963).
[89] L.P. Gorkov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *37*, 1407 (1959) – Sov. Phys. JETP *10*, 998 (1960).
[90] T. Kinsel, E.A. Lynton u. B. Serin: Rev. Mod. Phys. *36*, 105 (1964).
[91] G. Otto, E. Saur u. H. Witzgall: J. Low Temp. Physics *1*, 19 (1969).
[92] W. DeSorbo: Phys. Rev. A *104*, 914 (1965).
[93] D. Cribier, B. Jacrot, L. Madhav Rao u. B. Farnoux: Phys. Lett. *9*, 106 (1964). Siehe auch: Progress Low Temp. Phys. Vol. *5*, ed. by C.J. Gorter, North Holland Publishing Comp., Amsterdam [1967] – J. Schelten, H. Ullmaier u. W. Schmatz: phys. stat. sol. *48*, 619 (1971).

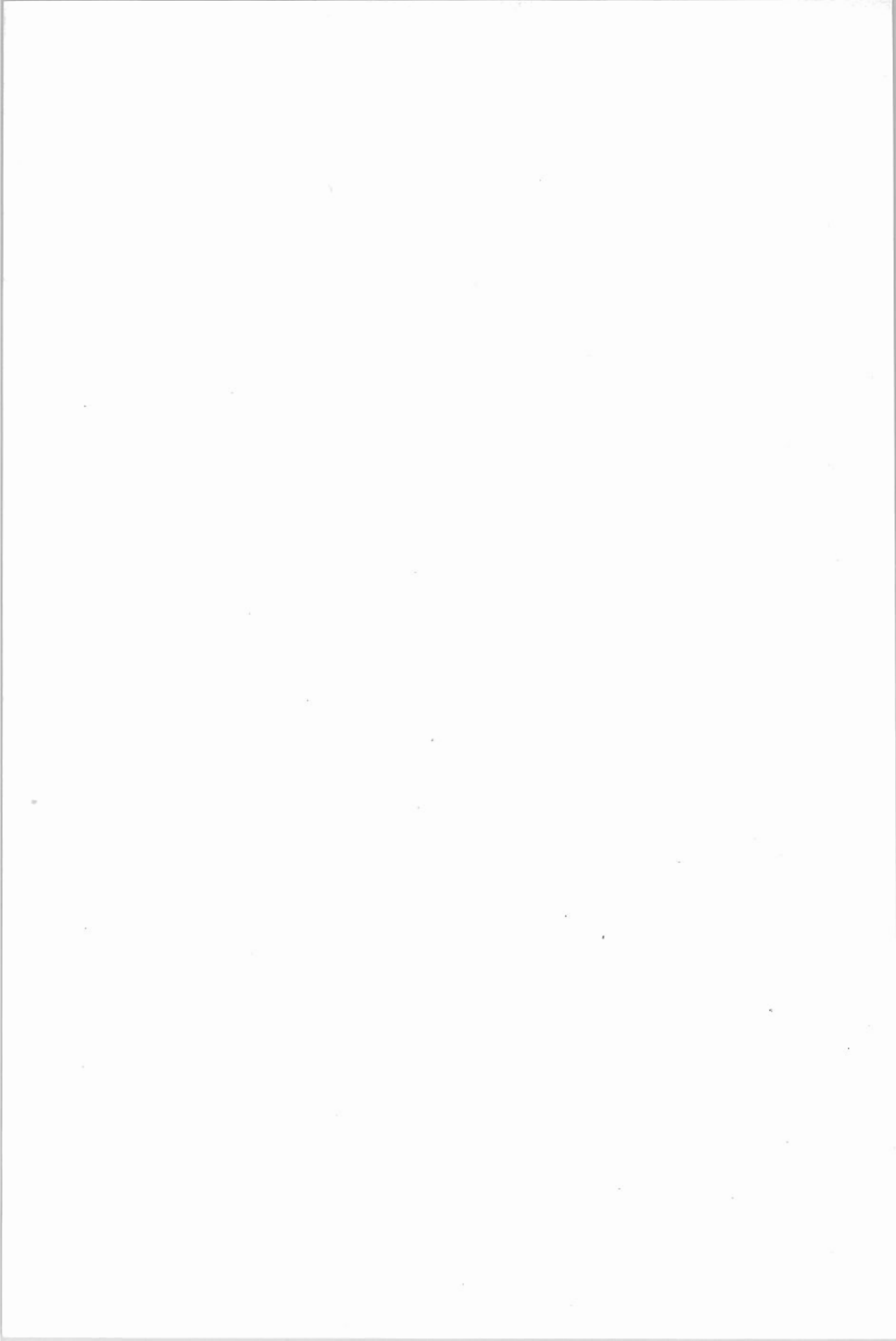
[94] U. Eßmann u. H. Träuble: Phys. Lett. *24* A, 526 (1967) u. J. Sci. Instrum. *43*, 344 (1966).
[95] K. Dichtel: Phys. Lett. *35* A, 4 (1971).
[96] F.B. Silsbee: J. Wash. Acad. Sci. *6*, 597 (1916).
[97] B.K. Mukherjee u. J.F. Allen: Proc. LT 11, StAndrews 1968, S. 827. B.K. Mukherjee u. D.C. Baird: Phys. Rev. Lett. *21*, 996 (1968).
[98] F. Haenssler u. L. Rinderer: Helv. Phys. Acta *40*, 659 (1967).
[99] W. Buckel u. R. Hilsch: Z. Phys. *149*, 1 (1957).
[100] H. Meißner: Phys. Rev. *97*, 1627 (1955). K. Steiner u. H. Schoeneck: Phys. Z. *38*, 887 (1937).
[101] W. Klose: Phys. Lett. *8*, 12 (1964).
[102] C.J. Gorter: Phys. Lett. *1*, 69 (1962).
[103] I. Giaever: Phys. Rev. Lett. *15*, 825 (1966).
[104] C.J. Gorter: Physica *23*, 45 (1957). C.J. Gorter u. M.L. Potters: Physica *24*, 169 (1958). B.S. Chandrasekhar, I.J. Dinewitz u. D.E. Farrell: Phys. Lett. *20*, 321 (1966).
[105] G.J. van Gurp: Phys. Lett. *24* A, 528 (1967). P.R. Solomon: Phys. Rev. *179*, 475 (1969).
[106] J.W. Heaton u. A.C. Rose-Innes: Cryogenics (G.B.) *4*, 85 (1965).
[107] A. Campell, J.E. Evetts u. D. DewHughes: Phil. Mag. *10*, 333 (1964) u. Phil. Mag. *10*, 339 (1964).
[108] A.R. Strnad, C.F. Hempstead u. Y.B. Kim: Phys. Rev. Lett. *13*, 794 (1964).
[109] G. Bogner: Elektrotechn. Z. *89*, 321 (1968).
[110] J. Petermann: Z. Metallkunde *61*, 724 (1970).
[111] C.P. Bean: Phys. Rev. Lett. *8*, 250 (1962) u. Rev. Mod. Phys. *36*, 31 (1964).
[112] Y.B. Kim, C.F. Hempstead u. A.R. Strnad: Phys. Rev. *129*, 528 (1963).
[113] K. Yamafuji u. F. Irie: Phys. Lett. *25A*, 387 (1967).
[114] R.D. Dunlap, C.F. Hempstead u. Y.B. Kim: J. Appl. Phys. *34*, 3147 (1963).
[115] Rolfe E. GloverIII: Progress Low Temp. Phys., Vol. *6*, S. 291, ed. by C.J. Gorter, North Holland Publishing Comp., Amsterdam – Phys. Lett. *25*A, 542 (1967).
[116] L.G. Aslamazov u. A.I. Larkin: Phys. Lett. *26*A, 238 (1968). H. Schmidt: Z.Phys. *216*, 336 (1968). A. Schmid: Z. Phys. *215*, 210 (1968).
[117a] J.P. Gollub, M.R. Beasley, R.S. Newbower u. M. Tinkham: Phys. Rev. Lett. *22*, 1288 (1969).
[117b] G.D. Zally u. J.M. Mochel, Phys. Rev. Lett. *27*, 1710 (1971).
[118] E.A. Lynton, B. Serin u. M. Zucker: J.Phys. Chem. Solids *3*, 165 (1957).
[119] J. Hasse u. K. Lüders: Z. Phys. *173*, 413 (1963).
[120] W. Gey: Phys. Rev. *153*, 422 (1967).
[121] W. Buckel u. R. Hilsch: Z. Phys. *132*, 420 (1952).
[122] W. Buckel: Z. Phys. *138*, 136 (1954).
[123] A. Schertel: Phys. Verh. *2*, 102 (1951).
[124] J. Fortmann u. W. Buckel: Z. Phys. *162*, 93 (1961).
[125] W. Buckel u. R. Hilsch: Z. Phys. *138*, 109 (1954).
[126] R. Hilsch u. A. Schertel: Phys. Verh. *1*, 104 (1950).
[127] R.E. GloverIII, F. Baumann u. S. Moser: Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys. (LT12), Kyoto 1970, S. 337, Academic Press of Japan.
[128] G. Bergmann: Phys. Rev. B*3*, 3797 (1971).
[129] W. Buckel: Z. Phys. *154*, 474 (1959).
[130] P.F. Chester u. G.O. Jones: Phil. Mag. *44*, 1281 (1953). N.B. Brandt u. N.I. Ginsburg: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *44*, 478 (1963) – Sov. Phys. JETP *17*, 326 (1963).
[131] W. Buckel u. W. Gey: Z. Phys. *176*, 336 (1963).
[132] B.T. Matthias, H. Suhl u. E. Corenzwit: Phys. Rev. Lett. *1*, 92 (1958).
[133] A.A. Abrikosov u. L.P. Gorkov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. *39*, 1781 (1960) – Sov. Phys. JETP *12*, 1243 (1961).
[134] E. Wassermann: Z. Phys. *187*, 369 (1965).
[135] N. Barth: Z. Phys. *148*, 646 (1957).
[136] W. Buckel, M. Dietrich, G. Heim u. J. Keßler: Z. Phys. *245*, *283* (1971).
[137] Kl. Schwidtal: Z. Phys. *158*, 563 (1960).
[138] G. Boato, G. Gallinaro u. C. Rizutto: Phys. Rev. *148*, 353 (1966).

[139] Kl. Schwidtal: Z. Phys. *169*, 564 (1962).
[140a] T.H. Geballe, B.T. Matthias, E. Corenzwit u.G.W. Hull Jr.: Phys. Rev. Lett. *8*, 313 (1962).
[140b] E. Müller-Hartmann u. J. Zittartz: Phys. Rev. Lett. *26*, 428 (1970).
[141] V. Ambegaokar u. A. Griffin: Phys. Rev. *137*A, 1151 (1965).
[142] M.A. Woolf u. F. Reif: Phys. Rev. *137*A, 557 (1965).
[143] A.D. Misener u. J.O. Wilhelm: Trans. Roy. Soc. Canada *29*, (III) 5 (1935).
[144] P. Hilsch, R. Hilsch u. G. v. Minnigerode: Proc 8th Int. Conf. Low Temp. Phys. (LT8), S. 381, London 1963, Butterworth. – P. Hilsch: Z. Phys. *167*, 511 (1962).
[145] G. v. Minnigerode: Z. Phys. *192*, 379 (1966).
[146] J.J. Hauser, H.C. Theurer u. N.R. Werthamer: Phys. Lett. *18*, 222 (1965). – Siehe auch P. Hilsch u. R. Hilsch: Z. Phys. *180*, 10 (1964) u. [145]. sowie G. v. Minnigerode: Z. Phys. *192*, 379 (1966).
[147] G. Bergmann: Z. Phys. *187*, 395 (1965).
[148] W. Rühl: Z. Phys. *186*, 190 (1965).
[149] D.G. Naugle u. R.E. GloverIII: Phys. Lett. *28*A, 611 (1969). – W. Kessel u. W. Rühl: PTB-Mitteilungen 79, 258 (1969).
[150] H. London: Proc. Roy. Soc. A*176*, 522 (1940).
[151] M.A. Biondi u. M.P. Garfunkel: Phys. Rev. *116*, 853 u. 862 (1959) u. Phys. Rev. Lett. *2*, 143 (1959).
[152] P.F. Smith: „The Technology of Large Magnets" in „A Giude to Superconductivity" ed. by D. Fishlock, McDonald & Co. Ltd. 1969.
[153] Cryophysics Newsletter *6*, 1. Feb. 1969.
[154] Z.J. Stekly: J.B.N.L. 50155 (c-55) S. 750 – A.R. Kontorowitz u. Z.J. Stekly: Appl. Phys. Lett. *6*, 56 (1965). – D.B. Montgomery u. L. Rinderer: Cryophysics *8*, August 1968.
[155] Cryophysics newsletter *8*, Januar 1970.
[156] A. Lösche: „Kerninduktion" VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1957.
[157] E.R. Lady u. D.L. Call: „Fusion Technology", Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Energy 70, Las Vegas, Nevada, N.M. USA, S. 86. – C.D. Henning ebenda S. 93.
[158] T.A. Buchold: Cryogenics *1*, 203 (1961).
[159] J.T. Harding u. R.H. Tuffias: Cryogenics Engineering *6*, 95 (1961).
[160] S.W. Kash u. R.F. Tooper: IIT Frontier 1964, S. 20.
[161] A.D. Appleton. „Supercondutors in Motion" in „A Guide to Superconductivity" ed. by D. Fislock, McDonald & Co. Ltd. 1969, S. 78.
[162] P.R. Wiederhold u. D.L. Ameen: Electronics *37*, 75 (1964).
[163] P.S. Swartz u. C.H. Rosner: J. Appl. Phys. *33*, 2292 (1962).
[164] A.F. Hildebrandt, D.D. Eleeman, F.C. Whitmore u. R. Simpkins: J. Appl. Phys. 33, 2375 (1962); siehe auch [X].
[165] H.L. Laquer: Cryogenics *3*, 27 (1963).
[166] J. Volger u. P.A. Admiraal: Phys. Lett. *2*, 257 (1962). siehe auch J. van Suchtelen, J. Volger u. D. van Houwelingen: Cryogenics *5*, 256 (1965).
[167] H. Voigt: Z. Naturforschung *21* a, 510 (1966).
[168] R. Weber: Z. Angew. Phys. *6*, 449 (1967).
[169] W.F. Gauster, D.C. Freeman u. H.M. Long: paper 56, Proc. World Power Conf. 1964, S. 1954.
[170] R.L. Garvin u. J. Martisoo: Proc. IEEE *55*, (4) (1967) S. 538.
[171] P.A. Klaudy: Elektrotechniký Časopis *XXI*, 370 (1970) (hier auch weitere Literatur).
[172] R. McFee: Elect. Eng. (N.Y.), Feb. 1962, S. 122.
[173] P.A. Klaudy: Patentschrift Nr. 256956, 11. Sept. 1967, Österreich. Patentamt (siehe auch 171).
[174] D.A. Buck: Proc IRE *44*, 482 (1956).
[175] V.L. Newhouse u. J.W. Brenner: J. Appl. Phys. *30*, 1458 (1959).
[176] A.E. Brenneman: Proc. IEEE *51*, 442 (1963).
[177] J.M. Lock: Cryogenics *2*, 65 (1961).
[178] L.L. Bruns, J.W. Leck, G.A. Alphonse u. R.W. Katz: Solid State Electr. *1*, 343 (1960).
[179] K. Goser: Elektron. Rechenanlagen *9*, 253 (1967).
[180] H.G. Kadereit: Elektron. Rechenanlagen *9*, 261 (1967).

[181] V.L. Newhouse u. H.H. Edwards: Proc. IEEE *52*, 1191 (1964).
[182] I.M. Templeton: J. Sci. Instrum. *32*, 314 (1955).
[183] I.M. Templeton: J. Sci. Instrum. *32*, 172 (1955).
[184] A.R. de Vrooman u. C. van Baarle: Physica *23*, 785 (1957).
[185] R. Poerschke u. H. Wollenberger: Cryogenics *10*, 333 (1970).
[186] R. Fasel u. J.L. Olsen: Z. Klimatechnik – Klimatisierung *19*, 274 (1967).
[187] G. Aschermann, E. Friedrich, E. Justi u. J. Kramer: Phys. Z. *42*, 349 (1941).
[188] D.H. Martin u. D. Bloor: Cryogenics *1*, 159 (1961).
[189] C.V. Heer, C.B. Barnes u. J.G. Daunt: Phys. Rev. *91*, 412 (1953).
[190] C. Passow: Elektrotechniký Časopis *XXI*, 419 (1970).
[191] J. Halbritter: Z. Phys. *238*, 466 (1970).
[192] W. Eisenmenger u. A.H. Dayem: Phys. Rev. Lett. *18*, 125 (1967).
[193a] H. Kinder, K. Laszmann u. W. Eisenmenger: Phys. Lett. *31* A, 475 (1970).
[193b] H. Kinder: im Druck Phys. Rev. Letters (1972).
[194] C.C. Grimes, P. L. Richards u. S. Shapiro: Phys. Lett. *17*, 431 (1966).
[195] J. Clarke: Rev. Phys. Appl. *5*, 32 (1970).
[196] A.H. Silver u. J.E. Zimmerman: Phys. Rev. *157*, 317 (1967).
[197] M. Nisenoff: Rev. Phys. Appl. *5*, 21 (1970).
[198] J.E. Mercereau: Rev. Phys. Appl. *5*, 13 (1970).
[199] A.F. Hildebrandt: Rev. Phys. Appl. *5*, 49 (1970).
[200] W.O. Hamilton: Rev. Phys. Appl. *5*, 41 (1970).
[201] J.E. Zimmerman: J. Appl. Phys. *42*, 30 (1971).
[202] J.E. Opfer: Rev. Phys. Appl. *5*, 37 (1970).



## Sachverzeichnis



In der Reihe Wissenschaftliche Taschenbücher Mathematik/Physik ist erschienen:

HARRY PFEIFER

**Elektronik für den Physiker**

I *Theorie linearer Bauelemente*

1970. 194 Seiten — 55 Abbildungen — 11 Tabellen — 8,— M
Bestell-Nr. 760 031 0 (7038)

II *Die Elektronenröhre*

1970. 104 Seiten — 28 Abbildungen — 9 Tabellen — 8,— M
Bestell-Nr. 760 032 9 (7039)

III *Schaltungen mit Elektronenröhren*

1970. 177 Seiten — 67 Abbildungen — 3 Tabellen — 8,— M
Bestell-Nr. 760 033 7 (7040)

IV *Leitungen und Antennen*

1970. 200 Seiten — 59 Abbildungen — 5 Tabellen — 8,— M
Bestell-Nr. 760 034 5 (7041)

V *Mikrowellenelektronik*

1970. 133 Seiten — 48 Abbildungen — 3 Tabellen — 8,— M
Bestell-Nr. 760 035 3 (7042)

VI *Halbleiterelektronik*

1970. 233 Seiten — 117 Abbildungen — 21 Tabellen — 8,— M
Bestell-Nr. 760 036 1 (7043)

*Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten*




AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

WILHELM KLEIN

*Grundlagen der Theorie elektrischer Schaltungen*

Teil 1: Mehrtortheorie

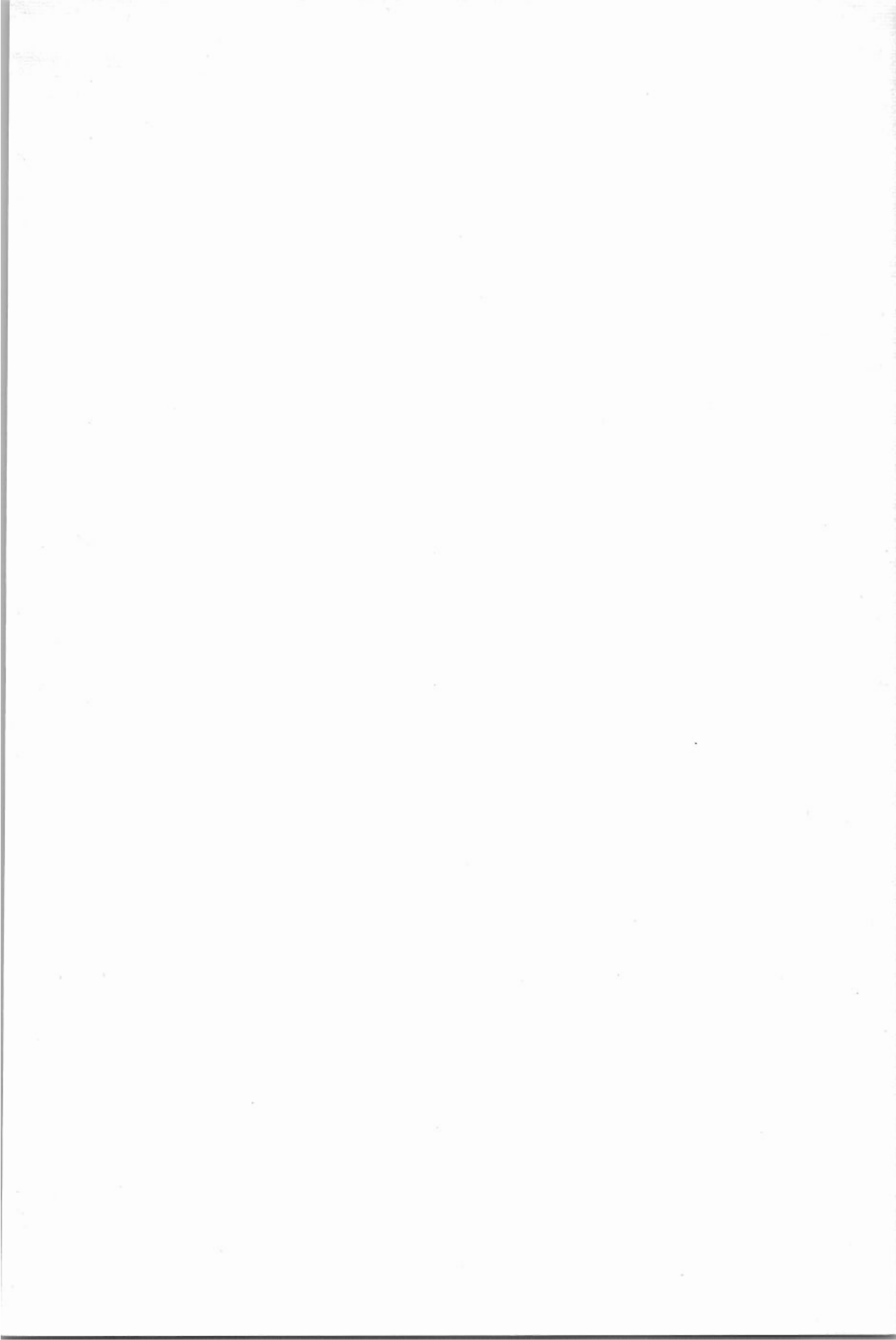
2. neubearbeitete Auflage
1970. 171 Seiten — 92 Abbildungen im Text — 8 Abbildungen auf 2 Tafeln — 8° — Broschiert 24,— M
Bestell-Nr.: 761 2741 (5705/I)

In diesem ersten Teil werden die Mittel bereitgestellt, mit deren Hilfe man lineare zeitinvariante Schaltungen analysieren kann. Es wird also das Problem behandelt, wie man bei beliebig komplizierten Schaltungen aus Induktivitäten, Kapazitäten, Widerständen, Übertragern, linearen Röhren und Transistoren die Betriebsdämpfung in Abhängigkeit von der Frequenz berechnet.
Zu diesem Zweck werden für das Mehrtor die Theorie der Strom-Spannungs-Matrizen (Leitwertmatrix, Widerstandsmatrix, Reihenparallelmatrix, Parallelreihenmatrix, Kettenmatrix) und der Betriebsmatrizen (Streumatrix, Betriebs-Kettenmatrix) behandelt sowie die Verfahren zur Knotenreduktion und zur Maschenreduktion.

*Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten*




A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N



Buckel · Supraleitung